



Escuela de Graduados  
Facultad de Ciencias Químicas  
Programa de Doctorado en Ciencias  
con Mención en Química



Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
Programa de Pós-graduação em Química

**EXPLORACIÓN DEL POTENCIAL CATALÍTICO DE *METAL-  
ORGANIC FRAMEWORKS* CON SITIOS DE COORDINACIÓN  
INSATURADOS EN SÍNTESIS ORGÁNICA**

Tesis presentada en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción para optar por el grado académico de Doctor en Ciencias Con mención en Química

Por: Reynier Báez Gómez

Académicos Guías  
Dr. Claudio Jiménez Águila, UdeC  
Dr. Marcio Weber Paixão, UFSCar

Concepción, septiembre de 2024

© Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

*A mi hijo Nicolás, cuya luz y alegría ha sido mi mayor fuente de inspiración y a mi esposa Lidice, gracias por tu amor, tu paciencia infinita y por estar siempre a mi lado en los momentos más difíciles.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que, de una forma u otra, han sido parte de este proceso y me han acompañado en este largo camino hacia la culminación de mi doctorado.

A mi familia, especialmente a mi esposa y a mi hijo, por su amor incondicional, su paciencia y su apoyo constante. Han sido mi fortaleza y mi refugio en los momentos de duda y cansancio. Este logro es tanto suyo como mío. A mis abuelos y padres, por inculcarme desde pequeño la importancia del esfuerzo y la perseverancia. A mi hermano por su disposición siempre que lo necesito.

A mi amigo Pedro Pablo quien me brindó su tiempo, espacio y familia. Sin tu ayuda no lo hubiera logrado. Agradezco a todos los amigos que estuvieron a mi lado durante este proceso, brindándome su compañía, ánimos y palabras de aliento cuando más lo necesitaba.

A mis colegas y compañeros de laboratorio, por el apoyo, las conversaciones y el ambiente grato que hicieron el trabajo diario más llevadero. En especial a Bárbara con quién siempre pude contar y su ayuda ha sido invaluable y a Isis, que me brindó su amistad desinteresada. Compartir esta experiencia con ustedes ha sido un verdadero honor.

Un agradecimiento especial a mis profesores guías, el Dr. Claudio Jiménez y el Dr. Marcio Weber, quienes me han inculcado su pasión por la ciencia, además de su inmensa paciencia. Al Dr. Julio Belmar, siempre dispuesto a ayudar con la mejor disposición. Además, a la comisión de postgrado por su constante apoyo y su dedicación. También Agradezco a la Universidad de Concepción y la Universidad Federal de São Carlos por brindarme las herramientas y el apoyo necesarios para el desarrollo de mi investigación, así como por fomentar un entorno académico enriquecedor y colaborativo.

Al personal técnico por su apoyo en todos los análisis, con especial mención a la Sra. Mónica Uribe en PDRX por su amabilidad y disposición.



A la ANID por el financiamiento otorgado Beca Doctorado nacional 21200238, sin el cual este trabajo no se podría haber llevado a cabo

A todos, ¡gracias!

## Contenido

|       |                                                                                        |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Introducción .....                                                                     | 1  |
| 1.1   | Polímeros de coordinación.....                                                         | 1  |
| 1.2   | Redes en Polímeros de Coordinación.....                                                | 2  |
| 1.3   | <i>Metal-organic frameworks</i> (MOFs).....                                            | 4  |
| 1.3.1 | Ligandos en Polímeros de Coordinación .....                                            | 5  |
| 1.3.2 | Ácidos carboxílicos como ligandos .....                                                | 6  |
| 1.4   | Metales de transición en MOFs.....                                                     | 6  |
| 1.5   | MOF en catálisis heterogénea .....                                                     | 7  |
| 1.5.1 | Estrategias para introducir centros catalíticamente activos .....                      | 12 |
| 1.6   | Reacciones de formación de enlaces C-N .....                                           | 17 |
| 1.6.1 | Síntesis de acilhidracidas.....                                                        | 18 |
| 1.6.2 | Reacción de Paal-Knorr de síntesis de pirroles .....                                   | 22 |
| 1.7   | De desechos a materiales avanzados, un enfoque sostenible en la síntesis de MOFs ..... | 28 |
| 2     | Hipótesis .....                                                                        | 31 |
| 3     | Objetivos del trabajo .....                                                            | 31 |
| 3.1   | Objetivo general .....                                                                 | 31 |
| 3.2   | Objetivos específicos .....                                                            | 31 |
| 4     | Metodología .....                                                                      | 32 |
| 4.1   | Técnicas de caracterización.....                                                       | 32 |
| 4.2   | Procedimientos de síntesis .....                                                       | 34 |
| 4.2.1 | Síntesis hidrotermal de MIL-101(Cr).....                                               | 34 |
| 4.2.2 | Síntesis de HKUST-1 .....                                                              | 34 |
| 4.2.3 | Síntesis de UiO-66-NH <sub>2</sub> .....                                               | 34 |

|       |                                                                                      |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.4 | Síntesis de MIL-53(Al) .....                                                         | 35  |
| 4.2.5 | Reacciones de hidracidación de aldehídos con azocompuestos .....                     | 37  |
| 4.2.6 | Reacciones de Paal-Knorr para síntesis de pirroles .....                             | 42  |
| 5     | Resultados y discusión .....                                                         | 45  |
| 5.1   | Síntesis y caracterización de <i>Metal-Organic Frameworks</i> .....                  | 45  |
| 5.1.1 | Caracterización de MIL-101(Cr).....                                                  | 45  |
| 5.1.2 | Caracterización de HKUST-1.....                                                      | 48  |
| 5.1.3 | Caracterización de UiO-66-NH <sub>2</sub> .....                                      | 51  |
| 5.2   | Síntesis y caracterización de MIL-53(Al).....                                        | 54  |
| 5.2.1 | Hidrólisis básica de PET .....                                                       | 54  |
| 5.2.2 | Solución Acídica. Caracterización de AlCl <sub>3</sub> de botellas de aluminio ..... | 55  |
| 5.2.3 | Caracterización de MIL-53(Al) .....                                                  | 56  |
| 5.3   | Evaluación catalítica de los MOFs obtenidos.....                                     | 61  |
| 5.3.1 | Síntesis de hidracidas a partir de aldehídos y azocompuestos.....                    | 61  |
| 5.3.2 | Síntesis de pirroles (reacción de Paal-Knorr).....                                   | 74  |
| 6     | Conclusiones .....                                                                   | 82  |
| 7     | Glosario, Abreviaturas y símbolos .....                                              | 84  |
| 8     | Bibliografía.....                                                                    | 86  |
| 9     | Anexos.....                                                                          | 98  |
| 9.1   | Caracterización de BDC obtenido por hidrólisis básica de PET.....                    | 98  |
| 9.2   | Caracterización de cloruro de aluminio extraído por disolución acídica.....          | 100 |
| 9.3   | Caracterizaciones de hidracidas sintetizadas. ....                                   | 101 |
| 9.4   | Caracterizaciones de pirroles sintetizados.....                                      | 118 |

## Índice de tablas

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 1-1.</b> Comparativa entre MOFs como catalizadores heterogéneos y la catálisis homogénea (tabla modificada). <sup>59</sup> ..... | 11  |
| <b>Tabla 5-1.</b> Resultados de la extracción de PET por hidrólisis alcalina.....                                                         | 54  |
| <b>Tabla 5-2.</b> Principales características de los MOFs sintetizados en este trabajo..                                                  | 60  |
| <b>Tabla 5-3.</b> Evaluación del desempeño de los MOFs en la reacción de hidracidación de aldehídos.....                                  | 61  |
| <b>Tabla 5-4.</b> Optimización de las condiciones de reacción en la hidazidación de aldehídos.....                                        | 64  |
| <b>Tabla 5-5.</b> Estudio de catalizadores de ácido de Lewis en la síntesis de pirroles.                                                  | 74  |
| <b>Tabla 9-1.</b> Propiedades de algunos solventes.....                                                                                   | 124 |

## Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1-1.</b> Estructura de Azul de Prusia en modelo de varillas (imagen modificada). <sup>2</sup>                                                                                                                                                  | 1  |
| <b>Figura 1-2.</b> Cinco conformaciones típicas de redes 1D (imagen modificada). <sup>9</sup>                                                                                                                                                            | 2  |
| <b>Figura 1-3.</b> Ejemplos de redes planares 2D (imagen modificada). <sup>10</sup>                                                                                                                                                                      | 3  |
| <b>Figura 1-4.</b> Representación de dos tipos de redes en polímeros 3D y ejemplos de polímeros que responden a dichas redes (imagen modificada). <sup>17</sup>                                                                                          | 4  |
| <b>Figura 1-5.</b> Ejemplos de ligandos politópicos utilizados (elaboración propia).                                                                                                                                                                     | 5  |
| <b>Figura 1-6.</b> Ejemplos de MOFs que ilustran cómo la combinación de Ligandos orgánicos y SBUs da lugar a estructuras poliédricas y de red que reflejan la geometría de los bloques de construcción utilizados (elaboración propia).                  | 7  |
| <b>Figura 1-7.</b> Publicaciones anuales de MOFs desde 2003. Los datos fueron obtenidos de SCI-Finder con el término de búsqueda: Metal-Organic Frameworks (elaboración propia).                                                                         | 8  |
| <b>Figura 1-8.</b> Primer reporte del uso de MOF en catálisis utilizando el MOF [Cd(4,4'-bpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> algunos elementos se han eliminado para una mejor comprensión visual MOFs (imagen modificada). <sup>48</sup> | 12 |
| <b>Figura 1-9.</b> Diversas estrategias para la catálisis en MOFs MOFs (imagen modificada). <sup>65</sup>                                                                                                                                                | 13 |
| <b>Figura 1-10.</b> Reacción general de hidracidación de aldehídos con azocompuestos (elaboración propia).                                                                                                                                               | 18 |
| <b>Figura 1-11.</b> Métodos de obtención de los fármacos Vorinostat y Moclobemida, sintetizadas a partir de la hidracidación de aldehídos con azocompuestos (imagen modificada). <sup>108, 109</sup>                                                     | 19 |
| <b>Figura 1-12.</b> Comparación de los parámetros de electrofilicidad de los azodicarboxilatos (imagen modificada). <sup>112</sup>                                                                                                                       | 19 |
| <b>Figura 1-13.</b> Método de síntesis de hidracidas por metales de transición como catalizadores (imagen modificada). <sup>61, 116</sup>                                                                                                                | 20 |
| <b>Figura 1-14.</b> Síntesis de hidracidas por efecto sinérgico de un ácido de Lewis con un ácido de Brønsted (imagen modificada). <sup>117</sup>                                                                                                        | 21 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1-15.</b> Síntesis de hidracidas utilizando líquidos iónicos (imagen modificada). <sup>118</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 21 |
| <b>Figura 1-16.</b> Estructuras de algunas moléculas naturales y sintéticas que contienen el anillo de pirrol (elaboración propia).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 22 |
| <b>Figura 1-17.</b> Síntesis general de pirroles por reacciones de Paal–Knorr (elaboración propia). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 23 |
| <b>Figura 1-18.</b> Representación de los MOFs utilizados en este trabajo (elaboración propia). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 24 |
| <b>Figura 1-19.</b> Estructuras del MIL-101(Cr). (A) Bloque de construcción trimérico de $\text{Cr}^{3+}$ coordinado por seis funciones carboxílicas. (B) Modelo de bola y varilla del ligando ácido tereftálico. (C) Representación de poro pequeño con ventanas pentagonales (elaboración propia). .....                                                                                                                                                      | 25 |
| <b>Figura 1-20.</b> Estructuras de HKUST-1. (A) Rueda de paletas quelado por cuatro funciones carboxílicas (vista poliédrica). (B) Modelo de bola y varilla del ligando ácido trimésico. (C) Representación de rueda de paletas con agua de coordinación en posición apical). (D) Representación de rueda de paletas con agua de coordinación removida y la presencia de CUS. (E) Representación esquemática en 3D del MOF activado (elaboración propia). ..... | 26 |
| <b>Figura 1-21.</b> Estructuras principales de UiO-66- $\text{NH}_2$ . (A) modelo de bolas y varillas del ligando: ácido 2-aminotereftálico, (B) bloque de construcción secundario, $\text{Zr}^{4+}$ coordinado por 12 unidades de tereftalatos. (C) Representación esquemática en 3D del MOF (elaboración propia). .....                                                                                                                                       | 26 |
| <b>Figura 1-22.</b> Estructuras de MIL-53(Al). (A) Ácido tereftálico. (B) SBU octaédrica de $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ . (C) Canales rómbicos formados (elaboración propia). .....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 27 |
| <b>Figura 1-23.</b> Ejemplos de contaminación del medio ambiente por residuos de botellas PET y latas de aluminio por acción humana (elaboración propia). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 28 |
| <b>Figura 1-24.</b> Representación de: (izquierda) reciclado vs (derecha) reciclado ascendente (“upcycling”) (elaboración propia). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 29 |
| <b>Figura 4-3.</b> Síntesis solvotermal de MIL-53(Al) con los reactivos extraídos de desechos (elaboración propia). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 35 |

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4-1.</b> Esquema de hidrólisis básica de PET para la obtención de ácido tereftálico (BDC) (elaboración propia).....                                               | 36 |
| Figura 4-2. Extracción ácida de $\text{AlCl}_3$ . A) lata de aluminio. B) $\text{AlCl}_3$ extraído. C) celda unitaria vista a lo largo del eje c (elaboración propia). .... | 37 |
| <b>Figura 5-1.</b> PXRD para MIL-101(Cr). Patrón teórico (negro) comparado al patrón experimental (verde) (elaboración propia).....                                         | 45 |
| <b>Figura 5-2.</b> Espectro FTIR de MIL-101(Cr).....                                                                                                                        | 46 |
| <b>Figura 5-3.</b> Isoterma de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ para MIL-101(Cr)(A). Distribución de tamaño de poros (B).....                                            | 46 |
| Figura 5-4. Termograma para MIL-101(Cr).....                                                                                                                                | 47 |
| Figura 5-5. Imagen SEM para MIL-101(Cr) con magnificación de 200 nm.....                                                                                                    | 47 |
| Figura 5-6. PXRD para HKUST-1 comparado al patrón teórico (negro).....                                                                                                      | 48 |
| Figura 5-7. Espectro FTIR de HKUST-1.....                                                                                                                                   | 49 |
| <b>Figura 5-8.</b> Isoterma de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ para HKUST-1(A). Distribución de tamaño de poros (B).....                                                | 49 |
| Figura 5-9. Termograma para HKUST-1. ....                                                                                                                                   | 50 |
| Figura 5-10. Imagen SEM de HKUST-1 con magnificación de 2 $\mu\text{m}$ .....                                                                                               | 50 |
| Figura 5-11. PXRD para UiO-66- $\text{NH}_2$ . ....                                                                                                                         | 51 |
| Figura 5-12. Espectro FTIR para UiO-66- $\text{NH}_2$ . ....                                                                                                                | 52 |
| <b>Figura 5-13.</b> Isoterma de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ para UiO-66- $\text{NH}_2$ (A). Distribución de tamaño de poros (B). ....                               | 52 |
| Figura 5-14. Termograma para UiO-66- $\text{NH}_2$ . ....                                                                                                                   | 53 |
| Figura 5-15. Imagen SEM de UiO-66- $\text{NH}_2$ . ....                                                                                                                     | 53 |
| <b>Figura 5-16.</b> Representación gráfica de obtención de materiales de partida reciclados de desechos para la síntesis de MIL-53(Al). ....                                | 54 |
| <b>Figura 5-17.</b> PXRD para MIL-53(Al). Patrón teórico (negro) comparado al patrón experimental (azul). ....                                                              | 57 |
| Figura 5-18. Espectro Infrarrojo de MIL-53(Al). ....                                                                                                                        | 58 |
| <b>Figura 5-19.</b> Isoterma de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ para el MIL-53(Al)(A). Distribución de tamaño de poros (B). ....                                        | 58 |
| Figura 5-20. Termograma del MIL-53(Al) (elaboración propia) .....                                                                                                           | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5-21. Imagen de SEM de MIL-53 con magnificación de 1 $\mu\text{m}$ .....                                                                                                                                                                                                                    | 59  |
| Figura 5-22. Gráfica de cantidad de MOF vs rendimiento.....                                                                                                                                                                                                                                        | 62  |
| Figura 5-23. Reacción de hidracidación de aldehídos con azocompuestos.....                                                                                                                                                                                                                         | 66  |
| Figura 5-24. Rendimiento de aldehídos alifáticos vs aromáticos.....                                                                                                                                                                                                                                | 67  |
| <b>Figura 5-25.</b> Comparación de los rendimientos con aldehídos alifáticos y azocompuestos. ....                                                                                                                                                                                                 | 69  |
| <b>Figura 5-26.</b> Efecto de la temperatura en el rendimiento de la reacción. (A) aldehídos alifáticos, (B) aldehídos aromáticos y aldehído con heterociclo.....                                                                                                                                  | 71  |
| <b>Figura 5-27.</b> Caracterizaciones al material final en la síntesis hidracidas. A) rendimiento luego de 4 ciclos catalíticos, B) PXRD del MIL-53(Al) reusado (rojo) comparado con el inicial (azul), C) SEM de MIL-53(Al) inicial, D) SEM de MIL-53(Al) luego del cuarto ciclo catalítico.....  | 73  |
| <b>Figura 5-28.</b> Optimización de las condiciones de reacción para la síntesis de pirroles. Rendimientos a diferentes tiempos de reacción con las Variando las cantidades de MIL-53(Al). ....                                                                                                    | 75  |
| <b>Figura 5-29.</b> Síntesis Paal-Knorr de pirroles, usando MIL-53(Al) como catalizador. ....                                                                                                                                                                                                      | 76  |
| Figura 5-30. Comparación entre los pirroles sintetizados.....                                                                                                                                                                                                                                      | 78  |
| <b>Figura 5-31.</b> Mecanismo de reacción propuesto. <sup>133, 135, 211</sup> .....                                                                                                                                                                                                                | 79  |
| <b>Figura 5-32.</b> Caracterizaciones al material final en la síntesis de pirroles. A) rendimiento luego de 4 ciclos catalíticos, B) PXRD del MIL-53(Al) reusado (rojo) comparado con el inicial (azul), C) SEM de MIL-53(Al) inicial, D) SEM de MIL-53(Al) luego del cuarto ciclo catalítico..... | 80  |
| <b>Figura 9-1</b> Espectros RMN: Superior $^1\text{H}$ con ampliación zona aromática, inferior $^{13}\text{C}$ . ....                                                                                                                                                                              | 98  |
| <b>Figura 9-2.</b> Caracterización de ácido tereftálico por FTIR. Superposición de espectros de ácido tereftálico comercial (azul) y reciclado (negro). ....                                                                                                                                       | 99  |
| <b>Figura 9-3.</b> PXRD de $\text{AlCl}_3$ extraído. (negro) Patrón teórico; (naranja) Patrón experimental (elaboración propia). ....                                                                                                                                                              | 100 |
| <b>Figura 9-4.</b> Caracterización del compuesto <b>3a</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....                                                                                                                                                          | 101 |



|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 9-5.</b> Caracterización del compuesto <b>3b</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....  | 102 |
| <b>Figura 9-6.</b> Caracterización del compuesto <b>3c</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....  | 103 |
| <b>Figura 9-7.</b> Caracterización del compuesto <b>3d</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....  | 104 |
| <b>Figura 9-8.</b> Caracterización del compuesto <b>3e</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....  | 105 |
| <b>Figura 9-9.</b> Caracterización del compuesto <b>3f</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....  | 106 |
| <b>Figura 9-10.</b> Caracterización del compuesto <b>3g</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 107 |
| <b>Figura 9-11.</b> Caracterización del compuesto <b>3h</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 108 |
| <b>Figura 9-12.</b> Caracterización del compuesto <b>3i</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 109 |
| <b>Figura 9-13.</b> Caracterización del compuesto <b>3j</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 110 |
| <b>Figura 9-14.</b> Caracterización del compuesto <b>3k</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 111 |
| <b>Figura 9-15.</b> Caracterización del compuesto <b>3l</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 112 |
| <b>Figura 9-16.</b> Caracterización del compuesto <b>3m</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 113 |
| <b>Figura 9-17.</b> Caracterización del compuesto <b>3n</b> A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....   | 114 |
| <b>Figura 9-18.</b> Caracterización del compuesto <b>3o</b> A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....   | 116 |
| <b>Figura 9-19.</b> Caracterización del compuesto <b>3p</b> A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS .....   | 116 |

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 9-20.</b> Caracterización del compuesto <b>4a</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 118 |
| <b>Figura 9-21.</b> Caracterización del compuesto <b>4b</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 119 |
| <b>Figura 9-22.</b> Caracterización del compuesto <b>4c</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 120 |
| <b>Figura 9-23.</b> Caracterización del compuesto <b>4d</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 121 |
| <b>Figura 9-24.</b> Caracterización del compuesto <b>4f</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS ..... | 122 |
| Figura 9-25. Caracterización del compuesto <b>4g</b> . A) RMN $^1\text{H}$ , B) RMN $^{13}\text{C}$ .....                                  | 123 |

## RESUMEN

En los últimos años, los *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) han ganado relevancia en diversas aplicaciones, destacándose en la catálisis heterogénea debido a sus propiedades únicas, como una alta porosidad y superficie específica, estabilidad térmica, y la capacidad de incorporar centros catalíticamente activos.

En este trabajo se realizó la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de cuatro MOFs: HKUST-1, MIL-101(Cr), UiO-66-NH<sub>2</sub>, y MIL-53(Al). Destaca la síntesis de MIL-53(Al) mediante reciclaje ascendente (*up-cycling*) a partir de latas de aluminio y botellas de PET, lo que promueve la economía circular al demostrar la viabilidad de producir MOFs a partir de residuos. Los MOFs fueron evaluados como catalizadores heterogéneos en dos reacciones de formación de enlaces C-N. Se reporta por primera vez el uso de MOFs como catalizadores en la síntesis de hidracidas a partir de aldehídos y azocompuestos. La reacción se llevó a cabo a 60 °C durante 48 horas en acetato de etilo, obteniéndose 16 compuestos con rendimientos entre 54 % y 97 %. También se estudió la síntesis de pirroles mediante la reacción de Paal-Knorr a partir de anilinas y acetnilacetona. La reacción se llevó a cabo en condiciones libres de solventes utilizando irradiación de microondas durante 5 minutos, produciendo 7 pirroles con rendimientos entre 50 % y 96 %. En ambas reacciones, MIL-53(Al) demostró ser el catalizador más eficiente, con un contenido MOF de 10 mol % y 5 mol %, respectivamente. Además, se evaluó la estabilidad y reutilización de MIL-53(Al) durante cuatro ciclos catalíticos consecutivos, manteniendo su rendimiento con una disminución mínima.

La combinación de alta actividad catalítica, estabilidad y origen sostenible del MIL-53(Al) representa un avance significativo en la catálisis heterogénea y la química verde. La aplicación pionera de MOFs en la síntesis de hidracidas amplía las fronteras de la catálisis con estos materiales, proporcionando un ejemplo claro de cómo los principios de la economía circular y la innovación en catálisis pueden aplicarse en la síntesis de materiales avanzados y en el desarrollo de procesos químicos más eficientes y ambientalmente amigables.

## ABSTRACT

In recent years, Metal-Organic Frameworks (MOFs) have gained relevance in various applications, they stand out in heterogeneous catalysis due to their unique properties, such as high porosity and specific surface area, thermal stability, and the ability to incorporate catalytically active centers.

In this work, the synthesis, characterization, and catalytic evaluation of four MOFs were carried out: HKUST-1, MIL-101(Cr), UiO-66-NH<sub>2</sub>, and MIL-53(Al). The synthesis of MIL-53(Al) through up-cycling from aluminum cans and PET bottles is particularly notable, promoting the circular economy by demonstrating the feasibility of producing MOFs from waste materials. MOFs were evaluated as heterogeneous catalysts in two C-N bond-forming reactions. For the first time, MOFs were reported as catalysts in the synthesis of acylhydrazides from aldehydes and azo compounds. The reaction was carried out at 60 °C for 48 hours in ethyl acetate, obtaining 16 compounds with yields ranging from 54 % to 97 %. The synthesis of pyrroles via the Paal-Knorr reaction from anilines and acetylacetone was also studied. The reaction was conducted under solvent-free conditions using microwave irradiation for 5 minutes, producing 7 pyrroles with yields between 50 % and 96 %. In both reactions, MIL-53(Al) proved to be the most efficient catalyst, with catalyst loads of 10 mol% and 5 mol %, respectively. Additionally, the stability and reusability of MIL-53(Al) were evaluated over four consecutive catalytic cycles, maintaining its performance with minimal decline.

The combination of high catalytic activity, stability, and sustainable origin of MIL-53(Al) represents a significant advancement in heterogeneous catalysis and green chemistry. The pioneering application of MOFs in the synthesis of hydrazides expands the frontiers of catalysis with these materials, providing a clear example of how the principles of the circular economy and catalysis innovation can be applied in the synthesis of advanced materials and the development of more efficient and environmentally friendly chemical processes.

## RESUMO

Nos últimos anos, os *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) ganharam relevância em diversas aplicações, destacando-se na catálise heterogênea devido às suas propriedades únicas, como alta porosidade e área superficial específica, estabilidade térmica e a capacidade de incorporar centros cataliticamente ativos.

Neste trabalho, foram realizadas a síntese, caracterização e avaliação catalítica de quatro MOFs: HKUST-1, MIL-101(Cr), UiO-66-NH<sub>2</sub> e MIL-53(Al). Destaca-se a síntese do MIL-53(Al) por meio de *up-cycling* a partir de latas de alumínio e garrafas PET, promovendo a economia circular ao demonstrar a viabilidade de produzir MOFs a partir de resíduos. Os MOFs foram avaliados como catalisadores heterogêneos em duas reações de formação de ligações C-N: Pela primeira vez, os MOFs foram relatados como catalisadores na síntese de acil-hidrazidas a partir de aldeídos e azocompostos. A reação foi realizada a 60 °C durante 48 horas em acetato de etila, obtendo-se 16 compostos com rendimentos entre 54 % e 97 %. Também foi estudada a síntese de pirróis pela reação de Paal-Knorr a partir de anilinas e acetilacetona. A reação foi conduzida em condições sem solvente, utilizando irradiação por micro-ondas durante 5 minutos, produzindo 7 pirróis com rendimentos entre 50 % e 96 %. Em ambas as reações, o MIL-53(Al) foi o catalisador mais eficiente, com cargas catalíticas de 10 mol % e 5 mol %, respectivamente. Além disso, a estabilidade e a reutilizabilidade do MIL-53(Al) foram avaliadas ao longo de quatro ciclos catalíticos consecutivos, mantendo o desempenho com mínima queda.

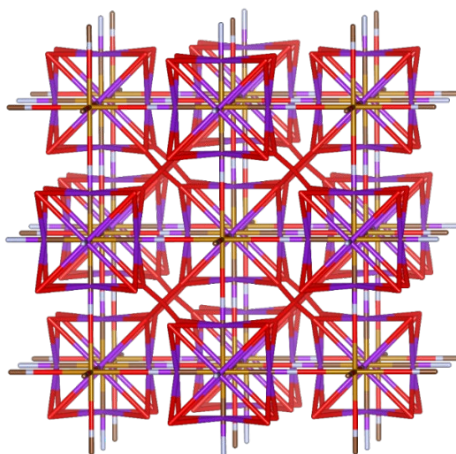
A combinação de alta atividade catalítica, estabilidade e origem sustentável do MIL-53(Al) representa um avanço significativo na catálise heterogênea e na química verde. A aplicação pioneira de MOFs na síntese de hidrazidas amplia as fronteiras da catálise com esses materiais, fornecendo um exemplo claro de como os princípios da economia circular e a inovação em catálise podem ser aplicados na síntese de materiais avançados e no desenvolvimento de processos químicos mais eficientes e ambientalmente amigáveis.

En el corazón de la revolución verde y tecnológica actual yacen los polímeros de coordinación y particularmente los MOFs, materiales que están redefiniendo las fronteras de la ciencia de materiales con su impresionante versatilidad y potencial ilimitado

# 1 Introducción

## 1.1 Polímeros de coordinación

El primer polímero de coordinación sintético del que se tenga conocimiento fue el Azul de Prusia (**Figura 1-1**), desarrollado accidentalmente alrededor de 1704 por el artesano de pigmentos berlinés Diescbach mientras intentaba fabricar un tinte rojo conocido como laca de cochinilla.<sup>1</sup> Sin embargo, no fue hasta 2008 que su estructura ( $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ) fue determinada,<sup>2</sup> más de 300 años después. En 1893 Alfred Werner propuso el término “compuesto de coordinación” para referirse al tipo de compuestos que estudiaba.<sup>3</sup> Un compuesto de coordinación puede definirse como el conjunto formado por un átomo o ion central unido a una serie de iones o moléculas (ligandos) que lo rodean interaccionando entre sí mediante un tipo de enlace, el cual denominó, “enlace de coordinación” en el que los electrones son compartidos. Durante los siglos posteriores a lo propuesto por Werner, los polímeros de coordinación fueron menos estudiados que los polímeros orgánicos, con apenas unos pocos avances significativos.



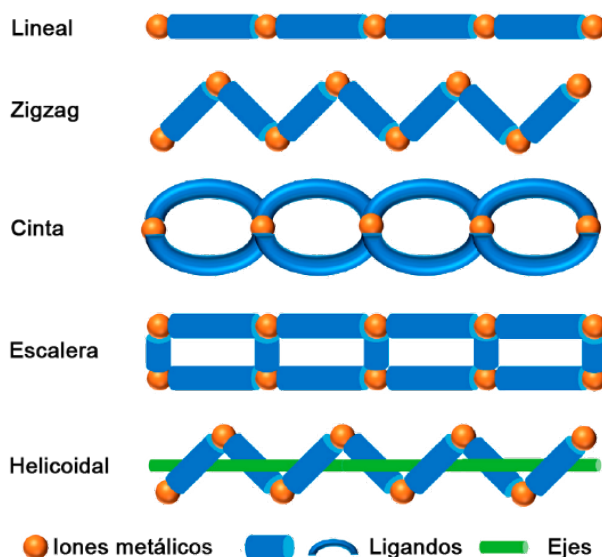
**Figura 1-1.** Estructura de Azul de Prusia en modelo de varillas (imagen modificada).<sup>2</sup>

Con la llegada de los años 60 del pasado siglo, el interés en estos compuestos creció notablemente y el término polímero de coordinación (del inglés *Coordination Polymers*, CP) fue inicialmente introducido por John C. Bailar<sup>4</sup> en 1964 donde se trató de agrupar todos aquellos materiales que presentasen una estructura extendida, ya

sea cristalina o amorfa, formada por nodos inorgánicos (cationes metálicos o clústeres) conectados entre sí por ligandos (moléculas orgánicas multidentadas). Sin embargo, el término fue formalmente acuñado por Robson y Hoskins en una publicación clave en 1989<sup>5</sup> seguida por un estudio detallado en 1990.<sup>6</sup> Un polímero de coordinación queda entonces definido como un arreglo supramolecular virtualmente infinito en estado sólido, el cual se forma a partir de iones metálicos conectados por ligandos, mediante enlaces de coordinación en al menos una dirección del espacio, excluyendo así las entidades unidas puramente por interacciones no covalentes como los enlaces de hidrógeno.<sup>1, 7, 8</sup> Adicionalmente, una estructura unida por enlaces de coordinación en una dirección y enlaces de hidrógeno en otras dos direcciones es un polímero de coordinación 1D (aunque una red 3D total puede definirse por ambas interacciones).

## 1.2 Redes en Polímeros de Coordinación

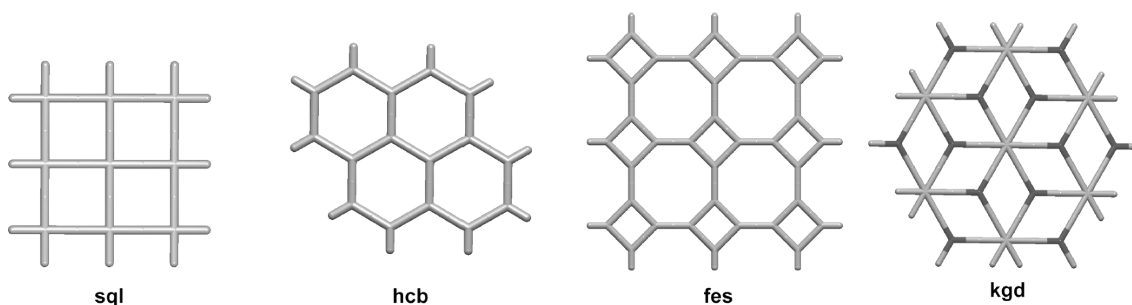
Estos materiales pueden clasificarse según la dimensionalidad de sus redes, en estructuras de una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D). Las conformaciones de las redes 1D se pueden definir generalmente como cadenas lineales, zigzag, forma de cinta, en escalera, helicoidales (**Figura 1-2**) y a menudo sirven como bloques constructivos para arquitecturas más complejas.<sup>9</sup>



**Figura 1-2.** Cinco conformaciones típicas de redes 1D (imagen modificada).<sup>9</sup>



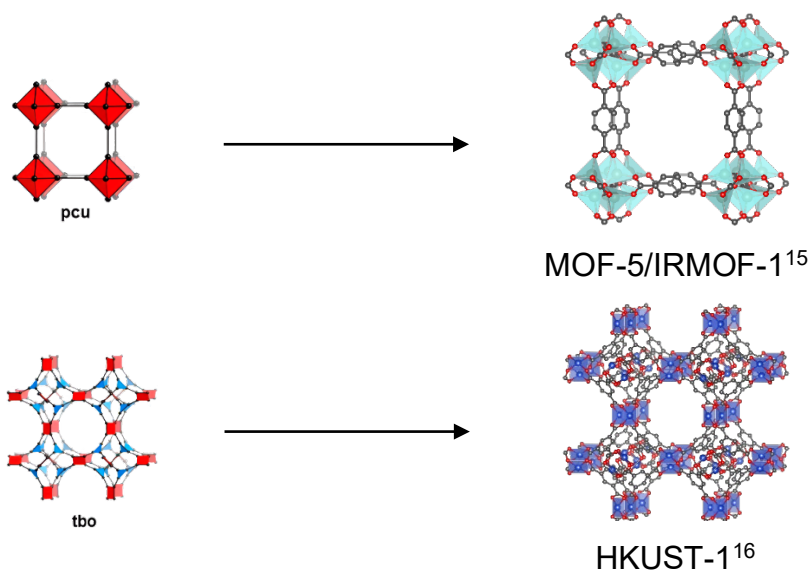
En contraste, las redes 2D se componen de unidades repetitivas que forman láminas o mallas, extendiéndose significativamente en dos dimensiones espaciales (longitud y ancho).<sup>10</sup> La Figura 1-3 muestra algunos ejemplos de redes 2D.



**Figura 1-3.** Ejemplos de redes planares 2D (imagen modificada).<sup>10</sup>

Estas redes son representaciones topológicas de cómo pueden estar conectados los nodos (átomos, iones o moléculas) en cristales. Cada red está etiquetada con una nomenclatura que describe su simetría y la conectividad de sus nodos.<sup>10</sup>

Por otra parte, Los polímeros de coordinación 3D, también conocidos como redes de coordinación tridimensionales, como su nombre indica, son estructuras cristalinas que se extienden en las tres dimensiones espaciales a través de la unión de centros metálicos o clústeres con ligandos orgánicos.<sup>1, 7</sup> Estos materiales han atraído una atención considerable en la química de materiales por su estabilidad estructural y la versatilidad en su diseño, lo cual les confiere capacidades únicas para el almacenamiento y la separación de moléculas, así como para aplicaciones en catálisis.<sup>11, 12</sup> Hay un sinnúmero de redes tridimensionales posibles, sin embargo, una fracción significativa de los polímeros de coordinación puede ser descrita con solo un pequeño número de redes simples.<sup>1, 8</sup> La **Figura 1-4** muestra dos ejemplos: **pcu** (**primitive cubic lattice**),<sup>13</sup> esta es una red cúbica primitiva, simple y con simetría alta. Se compone de nodos que actúan como vértices de un cubo con enlaces que conectan los vértices más cercanos, formando una estructura simple y repetitiva. Y en segundo lugar **tbo** (**twisted boracite**),<sup>14</sup> es un tipo de red trinodal con símbolo de red triangular que tiene simetría de grupo espacial Fm-3m



**Figura 1-4.** Representación de dos tipos de redes en polímeros 3D y ejemplos de polímeros que responden a dichas redes (imagen modificada).<sup>17</sup>

### 1.3 Metal-organic frameworks (MOFs)

En las últimas décadas, los rápidos avances en el desarrollo de los polímeros de coordinación han generado numerosos materiales novedosos con diversas características estructurales y propiedades entre los que destacan una clase en particular: los *Metal-organic frameworks* (MOFs) por sus siglas en inglés. Estos han sido ampliamente estudiados dado que representan una interfaz crucial entre la química sintética y la ciencia de materiales, poseyendo estructuras, propiedades y reactividades específicas que no se encuentran en otros materiales.<sup>18</sup> Los MOFs, se descubrieron como nuevos materiales híbridos con componentes orgánicos e inorgánicos a principios de la década de 1990.<sup>6, 19</sup> Sin embargo, el concepto de MOF no fue presentado hasta 1995 por Yaghi, cuyos ensayos pioneros destacaron las brillantes perspectivas para ellos.<sup>20</sup> Estos se consideran un tipo único de materiales cristalinos (1D, 2D o 3D), con la característica de ser porosos, presentan superficies específicas notablemente altas y consisten en la combinación de un ion metálico o incluso clústeres metálicos (denominados SBU por sus siglas en inglés *Secondary Building Units*), con ligandos orgánicos; unidos entre sí por enlaces coordinativos. Estos enlaces de coordinación metal-ligando son más fuertes y direccionales que los puentes de hidrógeno o las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  que se encuentran en otros polímeros de coordinación amorfos y no porosos.<sup>21</sup> Esto permite formar una red

cristalina a partir del autoensamblaje de los componentes, los que adicionalmente pueden ser funcionalizados, de manera pre- o postsintética.<sup>22, 23</sup>

El enorme interés que han atraído los MOFs es en gran medida debido a la capacidad de modular ampliamente las propiedades de la superficie interna y, por lo tanto, establecer una gran variedad de topologías y estructuras mediante el diseño deliberado y la selección de ligandos<sup>24</sup> y SBUs.<sup>21, 25</sup>

### 1.3.1 Ligandos en Polímeros de Coordinación

Los ligandos orgánicos son muy importantes en el diseño y construcción, ya que los cambios en la flexibilidad, longitud y simetría de estos pueden conducir a la formación de una clase de materiales con diversas arquitecturas y funciones.<sup>26</sup> Estos deben cumplir con dos características fundamentales: ser politópicos y divergentes. Un ligando politópico posee al menos dos sitios de coordinación, que corresponden a átomos o grupos de átomos con pares de electrones sin compartir (base de Lewis), estos permiten al ligando formar un enlace de coordinación con el ion metálico (ácido de Lewis).<sup>27</sup> Entre los ligandos más usados se encuentran los ácidos carboxílicos e imidazoles.<sup>17, 28</sup> La **Figura 1-5** muestra dos ejemplos de ligandos utilizados.



**Figura 1-5.** Ejemplos de ligandos politópicos utilizados (elaboración propia).

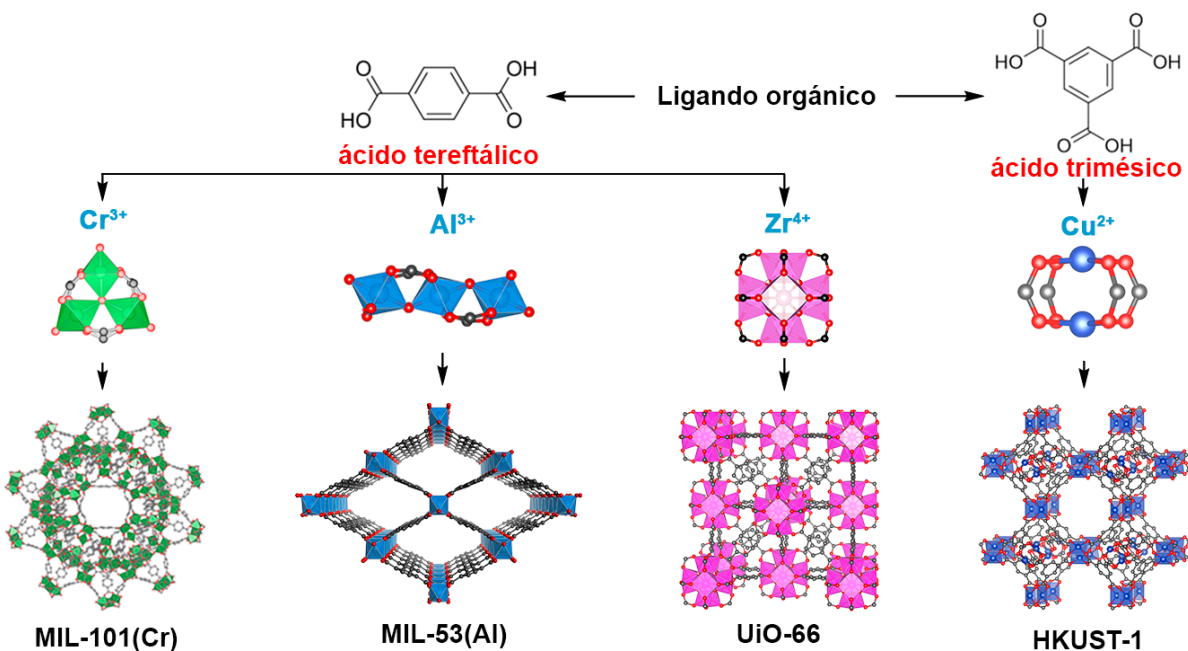
Por otro lado, un ligando divergente puede coordinar a más de un metal, y conformacionalmente favorece la formación de arreglos 1D, 2D o 3D. Estas moléculas orgánicas, equipadas con grupos funcionales capaces de coordinarse con metales, también dictan la geometría y la dimensionalidad de la red formada. Además, pueden incorporar funcionalidades que dotan al material de propiedades específicas, como la capacidad de intercambio iónico, la porosidad o la actividad catalítica.<sup>17</sup>

### **1.3.2 Ácidos carboxílicos como ligandos**

Existen un gran número de MOFs que contienen ácidos policarboxílicos como ligandos, en particular el ácido tereftálico (BDC) y ácido trimésico (BTC). Esto se debe en gran medida a varias propiedades que exhiben como: la abundancia relativa, facilidad de obtención, la fortaleza de enlace que forman con los metales de transición (sin descartar otros metales),<sup>1, 29, 30</sup> además tienden a ser estables.<sup>31</sup> La unión de ligandos carboxilatos a dichos metales resulta en la formación “in situ” de clústeres inorgánicos. De esta manera, se han generado una serie de materiales isoestructurales (IRMOFs) utilizando longitudes y grupos funcionales variables en los ligandos.<sup>1</sup>

### **1.4 Metales de transición en MOFs**

Los metales de transición son utilizados como conectores en la construcción de MOFs por su versatilidad y la amplia gama de configuraciones geométricas posibles.<sup>29</sup> Dependiendo del elemento metálico utilizado en el polímero y su valencia o geometría de coordinación, se pueden crear diferentes geometrías como lineal, trigonal plana, en forma de T, tetraédrica, plana cuadrada, piramidal de base cuadrada, bipiramidal de base trigonal, octaédrica, prismática trigonal, bipiramidal de base pentagonal, y sus formas distorsionadas.<sup>29, 32</sup> La organización de los bloques de construcción puede dar lugar a la formación de polímeros de coordinación 1D, 2D, o 3D como se muestra en la Figura 1-6. Estos polímeros pueden tener aplicaciones potenciales en detección molecular, adsorción molecular, magnetismo, óptica no lineal, luminiscencia y catálisis heterogénea.<sup>29</sup>



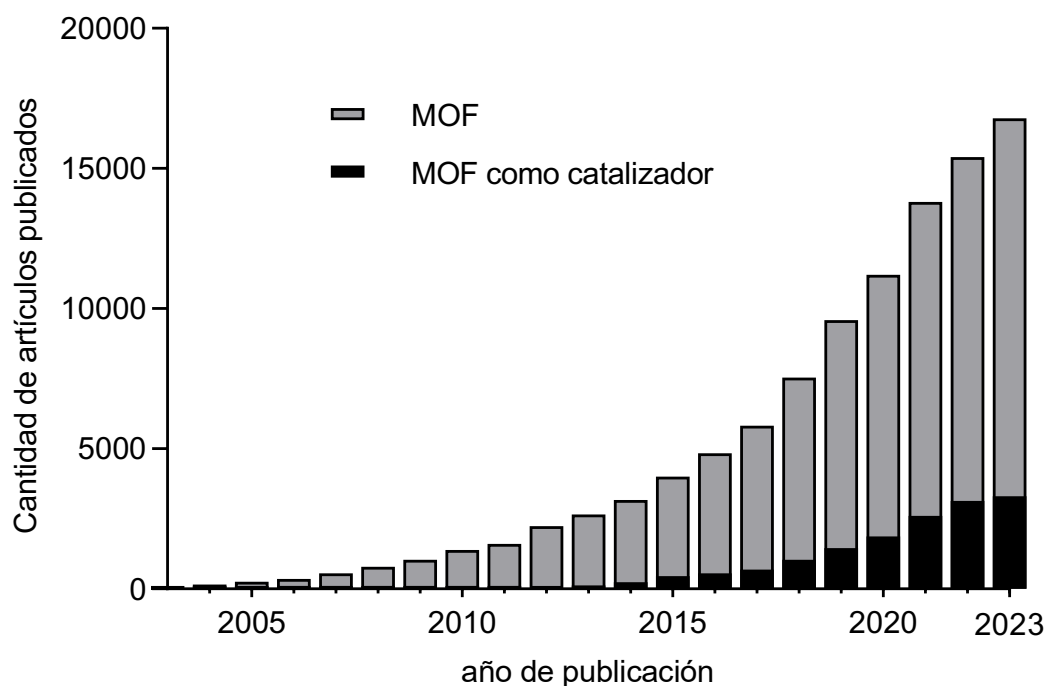
**Figura 1-6.** Ejemplos de MOFs que ilustran cómo la combinación de Ligandos orgánicos y SBUs da lugar a estructuras poliédricas y de red que reflejan la geometría de los bloques de construcción utilizados (elaboración propia).

## 1.5 MOF en catálisis heterogénea

El interés en los MOFs ha crecido considerablemente y la aceleración en su estudio y desarrollo se evidencia claramente en la creciente tendencia de publicaciones sobre estos materiales cada año.<sup>18</sup> Este auge es testimonio del reconocimiento global de los MOFs como materiales de vanguardia con un potencial transformador en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.<sup>32</sup> Esto ha dado lugar a una amplia gama de potenciales aplicaciones que se pueden utilizar en numerosos campos.<sup>33</sup> Se ha considerado que los MOFs son candidatos prometedores para almacenamiento molecular,<sup>34</sup> tamizado,<sup>35</sup> separación y detección,<sup>36, 37</sup> liberación de fármacos,<sup>38, 39</sup> almacenamiento de energía,<sup>40</sup> almacenamiento y separación de gases,<sup>36, 41, 42</sup> sensores<sup>43, 44</sup> y catálisis heterogénea.<sup>45-49</sup>

En la actualidad, el uso de MOFs en catálisis heterogénea representa un aplicación importante y activa como se evidencia en la **Figura 1-7**.<sup>50, 51</sup> Estos materiales proporcionan ventajas como la facilidad de separación del catalizador y el sustrato, reusabilidad y estabilidad mejorada; así como también una gran superficie específica,

su porosidad intrínseca, estructuras altamente ordenadas y sitios activos accesibles y bien definidos proporcionan un escenario único para la catálisis de una variedad de reacciones químicas.<sup>52</sup>



**Figura 1-7.** Publicaciones anuales de MOFs desde 2003. Los datos fueron obtenidos de SCI-Finder con el término de búsqueda: Metal-Organic Frameworks (elaboración propia).

A diferencia de los catalizadores homogéneos, los MOF permiten una recuperación más sencilla y la potencial reutilización del catalizador sin la pérdida significativa de actividad, lo cual es vital desde un punto de vista económico y ambiental.<sup>50</sup> Además, la posibilidad de modificar tanto el núcleo metálico como los ligandos orgánicos permite ajustar finamente las propiedades del material, como la acidez de Lewis, la accesibilidad a los sitios activos y la estabilidad estructural. Esto proporciona una plataforma versátil para el diseño racional de catalizadores que optimicen la selectividad hacia productos específicos y aumenten la eficiencia en la conversión de los sustratos.<sup>49, 50, 53, 54</sup> Sin embargo, es crucial reconocer que los MOFs presentan limitaciones significativas que pueden restringir su uso como catalizadores heterogéneos en determinadas reacciones o bajo condiciones específicas. En particular, la estabilidad térmica, mecánica y química son generalmente inferiores en

comparación con materiales porosos inorgánicos, lo que puede comprometer su rendimiento. Además, también se debe prestar atención al potencial fenómeno de lixiviación de los metales o ligandos durante el proceso.<sup>45</sup>

Aunque algunos MOFs exhiben estabilidad térmica notable,<sup>55</sup> muchos de ellos son sensibles a la humedad, lo que puede llevar a la pérdida de integridad estructural tras una exposición prolongada incluso a temperatura ambiente.<sup>56</sup> La estabilidad térmica de los MOFs se evalúa generalmente mediante termogravimetría (TGA), incrementando la temperatura de forma gradual hasta la descomposición total de la estructura. Algunos MOFs han demostrado ser estables térmicamente hasta temperaturas superiores a los 300 °C, lo que, en principio es adecuado para su aplicación en muchas reacciones en fase líquida, que generalmente se llevan a cabo a temperaturas por debajo de 200 °C. No obstante, los resultados de TGA deben interpretarse con cautela, ya que un material que se muestra estable por encima de 300 °C podría degradarse significativamente cuando se somete a temperaturas más bajas durante periodos prolongados si se cambia la atmósfera inerte por un entorno reactivo, como un ambiente oxidante o reductor. Aunque algunos MOFs presentan una estabilidad química destacable, la degradación o disolución de su estructura cristalina en ciertos disolventes, en medios ácidos, básicos o en presencia de grupos funcionales específicos, representa una limitación considerable para su uso como catalizadores heterogéneos. La estabilidad de un MOF bajo condiciones de reacción específicas es difícil de predecir, incluso si su estabilidad térmica es alta en vacío o en atmósferas inertes. Por ello, siempre es necesario verificar que la estructura cristalina del MOF se mantenga intacta después de la reacción catalítica. Las pruebas más comunes para evaluar la estabilidad incluyen la comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvo (PXRD), la superficie específica, entre otros. En algunos casos, pequeños cambios en los patrones de XRD tras un ciclo catalítico, como variaciones en la intensidad relativa de ciertos picos, podrían deberse a la presencia de especies atrapadas en los poros del MOF en lugar de la pérdida de cristalinidad.<sup>57</sup> La resistencia mecánica de los MOFs es otro factor crucial que puede limitar su aplicabilidad. Se ha observado que la estructura cristalina de ciertos MOFs colapsa cuando son sometidos a compresión mecánica más allá de un límite, lo que provoca la pérdida de cristalinidad y de su superficie específica. Este fenómeno es

especialmente relevante en aplicaciones donde se requiere comprimir o moldear el MOF en forma de pastillas antes de su uso en un reactor.<sup>58</sup> En reacciones catalizadas por MOFs, es fundamental también evaluar la posible lixiviación de especies metálicas u orgánicas al medio de reacción. Esto es crucial para identificar el verdadero origen de la actividad catalítica. Las especies liberadas desde el sólido hacia la fase líquida, incluso en pequeñas cantidades, podrían ser las responsables parciales o totales de la actividad catalítica observada. En estos casos, el MOF no actuaría como el catalizador real, sino como precursor de la especie activa, que se libera en solución. La lixiviación es generalmente indeseable en catálisis heterogénea, ya que puede reducir la estabilidad del catalizador y su actividad a lo largo del tiempo. La migración de especies activas a la fase líquida podría comprometer la efectividad del MOF.

La lixiviación masiva de un MOF puede detectarse fácilmente mediante análisis químico del filtrado de la reacción, una vez que el MOF ha sido separado por filtración o centrifugación. Como el metal y el ligando son parte integral de la estructura cristalina, la liberación significativa de alguno de estos componentes llevaría al colapso de la estructura, observable por difracción de rayos X. Sin embargo, cuando la lixiviación ocurre en trazas, puede ser difícil de detectar mediante análisis químico o difracción de rayos-X. En estos casos, se suele realizar una prueba de filtrado en caliente. Este método consiste en realizar la reacción, separar rápidamente el catalizador (filtración o centrifugación) a conversión parcial mientras se mantiene la temperatura, y continuar la reacción en el filtrado libre de catalizador sólido. Si no hay incremento de conversión en el filtrado, se puede concluir que el material lixiviado no es catalíticamente activo, lo que indicaría que el proceso es realmente heterogéneo.

En 2014, García-García y col. analizaron y compararon por primera vez el rendimiento de diferentes MOFs con la de sus homólogos homogéneos, como benzoatos o acetatos metálicos, en la transformación de reacciones orgánicas, bajo las mismas condiciones.<sup>59</sup> Se hizo especial énfasis en los MOFs y su potencial para superar las limitaciones de los catalizadores homogéneos, tales como la dificultad de recuperación y reciclabilidad y discutió aspectos como la estabilidad térmica y química, la selectividad hacia productos específicos y el escalamiento de los procesos catalíticos. La Tabla 1-1 muestra algunas ventajas y desventajas de la utilización de MOFs en catálisis heterogénea en lugar de los catalizadores homogéneos.



**Tabla 1-1. Comparativa entre MOFs como catalizadores heterogéneos y la catálisis homogénea (tabla modificada).<sup>59</sup>**

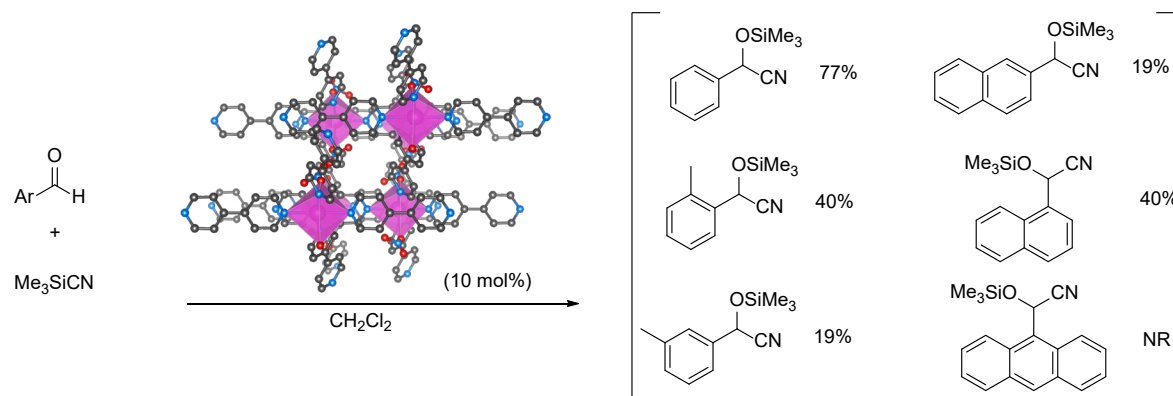
| Aspecto        | MOF Catalizador heterogéneo                                                         | Catálisis Homogénea                                                                        |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Recuperación   | Fácil mediante filtración o centrifugación                                          | Difícil debido a su solubilidad en el medio de reacción                                    |
| Reciclabilidad | Alta, pueden reutilizarse varias veces sin pérdida significativa de actividad       | Baja, suelen descomponerse o inactivar después de un ciclo de reacción                     |
| Estabilidad    | Generalmente alta, tanto térmica como químicamente, dependiendo del MOF específico. | Variable, pueden ser sensibles a la temperatura y a las condiciones del medio.             |
| Selectividad   | Moderada-Alta, ajustable mediante modificación de la estructura del MOF.            | Muy alta, pero puede decrecer con el tiempo o debido a la formación de subproductos.       |
| Escalabilidad  | Elevada, se pueden diseñar para aplicaciones a gran escala                          | Menor, a menudo requiere condiciones estrictas y complejas que dificultan la escalabilidad |

Las conclusiones principales fueron que, aunque los MOFs muestran actividad en las reacciones estudiadas, no superan generalmente a los acetatos o benzoatos metálicos simples ni a los catalizadores inorgánicos micro o mesoporosos en términos de actividad y selectividad. Estas limitaciones, junto con problemas de estabilidad, envenenamiento y regeneración, restringen sus aplicaciones potenciales. Sin embargo, los MOFs ofrecen características únicas que merecen ser exploradas como:

- a) La selectividad de tamaño y forma, permite controlar el acceso a los centros activos.
- b) La gran versatilidad en su modificación pre y post-sintética permite diseñar catalizadores a medida con múltiples sitios activos.
- c) Los MOFs quirales son especialmente efectivos en transformaciones asimétricas, superando a los catalizadores sólidos inorgánicos en este aspecto.
- d) La posibilidad de crear arquitecturas mixtas abre nuevas oportunidades para reacciones multietapa.

El primer reporte de que se tenga conocimiento en la utilización de MOFs en catálisis heterogénea fue el trabajo de Fujita y colaboradores en 1994<sup>48</sup> donde sintetizaron el material de red cuadrada bidimensional (2D)  $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2$ , cuyos nodos de

Cd(II) presentan una geometría octaédrica distorsionada, el que utilizaron para la reacción de cianosililación de aldehídos con cianotrimetilsilano y obtuvieron una librería de compuestos como se muestra en la **Figura 1-8**. En dicho estudio se discutió que los bajos rendimientos pudieron estar atribuidos al tamaño de las cavidades del MOF, sin embargo, fue un trabajo pionero que sentó las bases para futuras investigaciones en catálisis heterogénea utilizando MOFs.



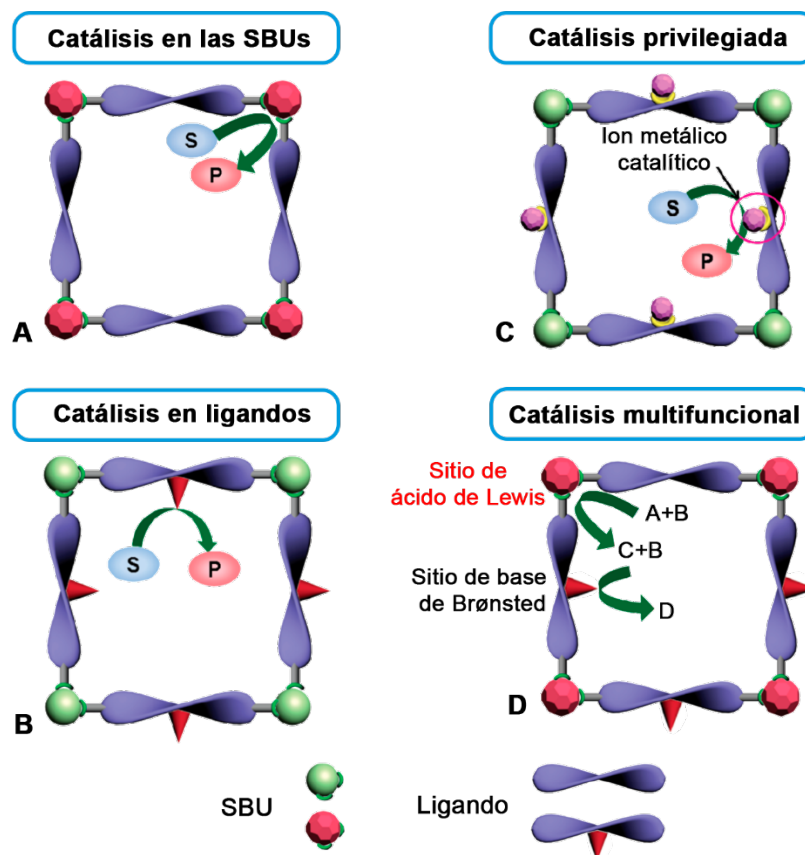
**Figura 1-8.** Primer reporte del uso de MOF en catálisis utilizando el MOF [Cd(4,4'-bpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> algunos elementos se han eliminado para una mejor comprensión visual MOFs (imagen modificada).<sup>48</sup>

En el campo de la catálisis heterogénea, los MOFs que incorporan metales de transición han demostrado ser particularmente efectivos, actuando como excelentes catalizadores heterogéneos.<sup>60</sup> La literatura científica reporta numerosos ejemplos de MOFs con metales de transición como (Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zr<sup>4+</sup>) que catalizan eficazmente transformaciones orgánicas de importancia industrial y como pueden ser diseñados y sintetizados para cumplir roles específicos dentro de la catálisis heterogénea, abriendo nuevas rutas para la síntesis sostenible.<sup>61, 62</sup>

### 1.5.1 Estrategias para introducir centros catalíticamente activos

Para el empleo de MOF en catálisis heterogénea es importante tener en cuenta algunos requisitos, tales como: a) estabilidad química y térmica, que permitan mantener la integridad estructural durante el proceso catalítico; b) centros catalíticos o entorno quiral de ser necesario, los cuales deben estar correctamente ubicados para la interacción adecuada entre los sustratos; y c) poros (o cavidades) de una dimensión

adecuada y accesibles para facilitar la difusión de reactivos y productos.<sup>47, 63, 64</sup> Según el tipo de MOF y la reacción que se desea catalizar, existen diversas estrategias de diseño para incorporar centros catalíticamente activos en el material. En la **Figura 1-9** se muestran las diferentes estrategias que le permiten a un MOF tener actividad catalítica, partiendo por el hecho que la actividad catalítica puede estar centrada en el sitio metálico o en el conector orgánico.



**Figura 1-9.** Diversas estrategias para la catálisis en MOFs MOFs (imagen modificada).<sup>65</sup>

Existe la posibilidad también, de que el metal y los conectores orgánicos jueguen un papel dual en la actividad catalítica.<sup>66, 67</sup> El metal puede actuar como nodo metálico al cual se ancle un catalizador o dada la naturaleza de la reacción, como un sitio catalítico. Por otro lado, el ligando orgánico puede actuar solo como conector en la construcción de los MOFs o como un sitio catalítico, ya sea por incorporación directa,<sup>68</sup> modificación postsintética (PSM, por sus siglas en inglés)<sup>69</sup> o bien una combinación multifuncional.<sup>69</sup>

### 1.5.1.1 Catálisis en las SBU

las SBUs son esenciales para su utilización en funcionalidades específicas, ya que pueden exhibir actividad catalítica.<sup>25</sup> Algunos oxo-agregados<sup>21</sup> metálicos que se emplean como SBUs en MOFs tienen posiciones en la esfera de coordinación de sus átomos metálicos ocupadas por ligandos lábiles, como moléculas de disolvente, los cuales pueden ser removidos mediante tratamiento térmico al vacío o ser reemplazados por otras moléculas donadoras de electrones.<sup>70</sup> Este proceso deja al metal con uno o más sitios de coordinación vacantes, creando áreas altamente reactivas que pueden interactuar con diversas moléculas huésped, esto se conoce como sitios de coordinación insaturados (**CUS**, por sus siglas en inglés *coordinatively unsaturated sites*).<sup>25</sup> El primer MOF, que se estudió en busca de sitios abiertos de  $\text{Cu}^{2+}$ , fue HKUST-1.<sup>25</sup> La estructura está construida con SBUs de rueda de paletas con dos átomos de cobre unidas por conectores trigonales de ácido trimésico (BTC = ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico).<sup>16</sup> Durante el proceso de activación del material, el color cambia de azul pálido a azul oscuro debido a la pérdida de moléculas de agua coordinadas con los centros de Cu a medida que el número de coordinación de los átomos de Cu disminuye de cinco (piramidal cuadrado) a cuatro (plano cuadrado).<sup>71</sup>,<sup>72</sup> Los MOFs con CUS resultantes han sido utilizados como ácidos de Lewis,<sup>73</sup>,<sup>74</sup> debido a su capacidad para aceptar densidad electrónica de los sustratos de reacción (**Figura 1-9 A**). Entre estos se destacan el MIL-53(Al), MIL-101(Cr), HKUST-1<sup>54</sup> y UiO-66-NH<sub>2</sub>.<sup>75</sup>

En 2009 Ferey y col.<sup>76</sup> utilizó los CUS del MIL-101(Cr) en la reacción de sulfoxidación selectiva de sulfuros de arilo y determinó que la presencia de CUS en Cr(III) proporcionaba la capacidad de oxidar a los sulfuros de arilo para producir selectivamente los sulfóxidos correspondientes en presencia de peróxido de hidrógeno. En 2009 Amarajothi y col. emplearon MIL-53(Al) como catalizador heterogéneo en la hidrogenación de enlaces múltiples carbono-carbono a sus correspondientes productos reducidos con buenos rendimientos y alta quimioselectividad con hidrato de hidracina como agente reductor en condiciones básicas.<sup>77</sup>

Recientemente se han investigado estrategias para generar CUS mediante la introducción de defectos durante la síntesis<sup>78</sup> o mediante modificaciones post-síntesis.<sup>79</sup> Se ha descubierto que es posible obtener actividad catalítica incluso en materiales cuyos iones metálicos no presentan insaturación coordinativa, como es el caso de los materiales tipo UiO-66.<sup>55</sup> Esta actividad catalítica se atribuye a la creación de vacantes mediante tratamientos térmicos, como la deshidroxilación en materiales tipo UiO-66, o a la creación de defectos debido a una concentración de ligandos sistemáticamente inferior a la estequiométrica.<sup>80</sup>

También, los MOFs que poseen CUS pueden ser modificados post-síntesis para anclar especies catalíticamente activas mediante enlaces de coordinación, una vez que el ligando lábil previamente coordinado ha sido removido.<sup>81</sup> Esta técnica permite la incorporación de centros activos adicionales.<sup>76</sup> Por ejemplo, en 2009, Banerjee y col. anclaron un organocatalizador derivado de prolina con unidades de piridilo a los CUS del MIL-101(Cr) y posteriormente realizaron la reacción aldólica asimétrica entre aldehídos y cetonas.<sup>82</sup> No obstante, estas especies activas, al estar débilmente ancladas, pueden ser desplazadas por otras moléculas donadoras de electrones o disolventes presentes en mayor concentración en el medio de reacción, lo que provoca una disminución progresiva de la especie activa y una eventual pérdida de actividad catalítica.<sup>83</sup>

#### **1.5.1.2 Catálisis en el ligando orgánico**

El uso de ligandos orgánicos permite aprovechar una amplia gama de modificaciones químicas, siempre y cuando no se afecte la integridad de los grupos funcionales necesarios para coordinarse a la SBU metálica (por ejemplo, carboxilatos). Se ha logrado introducir diversos grupos funcionales, ya sea durante la formación inicial del compuesto o en etapas posteriores (**Figura 1-9 B**).<sup>84</sup>

Se han utilizado grupos funcionales piridina,<sup>85</sup> amino<sup>86</sup> o amida<sup>87</sup> como centros básicos de Lewis, ya que estos grupos funcionales pueden ser directamente incorporados en el proceso de síntesis. En 2009, Liu y col. utilizaron UiO-66-NH<sub>2</sub> en el acoplamiento oxidativo de aminas mediante fotocatalisis en condiciones de reacción más suaves.<sup>88</sup> Por otra parte, la incorporación de grupos funcionales

reactivos adicionales en los MOFs se ha logrado principalmente mediante "modificación post-sintética". Este método implica la transformación química de los grupos funcionales ya existentes en la estructura del MOF original. Esta estrategia ha demostrado ser una vía eficaz para ampliar la funcionalidad y las aplicaciones potenciales de los MOFs después de su síntesis inicial.<sup>69</sup> En 2023, Ghobakhloo y col. acoplaron L-serina al grupo amino del UiO-66-NH<sub>2</sub> y se utilizó en la síntesis de 4H-pirano[2,3-b]piridina-3,6-dicarbonitrilo y octahidropirimido [4,5-b][1,8]naftiridina-7-carbonitrilos. Los derivados de estos compuestos se sintetizaron en poco tiempo y con alta eficiencia, sin necesidad de separación ni purificación de los intermedios.<sup>89</sup>

La innovación en este campo ha llevado a la utilización con relativo éxito de metaloligandos modificados con grupos carboxílicos o piridina (metalorgánicos<sup>90</sup> y organometálicos<sup>91</sup>). Wu y col.<sup>92</sup> modificaron complejos metálicos de coordinación con grupos funcionales quirales basados en 4,4'-bipiridina, los cuales utilizaron de ligandos y sintetizaron varios MOFs catalíticamente activos. Esta estrategia de incorporar complejos organometálicos se le conoce como "catálisis privilegiada" (**Figura 1-9 C**).

#### **1.5.1.3 Catálisis en el poro**

Los MOFs son materiales excepcionales para la inmovilización y estabilización de especies catalíticamente activas. Su estructura porosa y elevada superficie específica les confieren propiedades únicas para dispersar y anclar catalizadores moleculares, nanopartículas metálicas y óxidos metálicos.<sup>47, 93</sup> En ciertos MOFs, los componentes estructurales pueden participar activamente en los procesos catalíticos. Las SBUs y los ligandos orgánicos pueden actuar como centros catalíticos, generando así catalizadores multifuncionales (**Figura 1-9 D**).<sup>45</sup> En 2014, Yang y col. emplearon UiO-66-NH<sub>2</sub> como catalizador en la condensación de Knoevenagel de benzaldehído con cianoacetato de etilo alcanzando una conversión superior al 90 % al emplear diversos aldehídos aromáticos. La alta actividad del MOF se atribuyó a su carácter ácido-base bifuncional, de tal manera que la proximidad de los sitios ácidos del átomo de Zr en los nodos y los grupos amino básicos en los ligandos, activan los aldehídos para promover la formación del producto.<sup>94</sup> También, la combinación de un MOF con especies catalíticas huésped puede dar lugar a sistemas catalíticos multifuncionales,

ampliando significativamente el espectro de reacciones que pueden ser catalizadas.<sup>95</sup> La estructura del MOF juega un papel crucial en la modulación del entorno químico de las especies catalíticas. De manera similar a las zeolitas, los MOFs pueden influir en la reactividad y selectividad a través de interacciones de corto y largo alcance.<sup>96</sup> Los grupos funcionales presentes en los ligandos orgánicos pueden activar sustratos, mientras que la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del entorno puede afectar la difusión y adsorción de reactivos y productos.<sup>97</sup> Estas características hacen de los MOFs una plataforma prometedora para el diseño de una nueva generación de catalizadores altamente eficientes y selectivos. La capacidad de ajustar finamente la estructura y composición de los MOFs ofrece oportunidades sin precedentes para la creación de catalizadores a medida para reacciones específicas.<sup>84</sup>

## **1.6 Reacciones de formación de enlaces C-N**

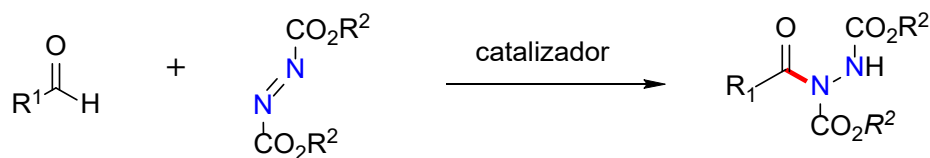
En la actualidad los investigadores se encuentran en una continua búsqueda para el desarrollo de nuevas transformaciones orgánicas verdes y sostenibles, al mismo tiempo que apuntan a mejorar las reacciones orgánicas tradicionales, proporcionando alternativas más respetuosas con el medio ambiente. Entre las transformaciones orgánicas que proporcionan la formación de nuevos enlaces, las que involucran la generación de enlaces C-N, son ampliamente estudiadas debido a la importancia de las moléculas objetivo, como productos naturales, fármacos o materiales.<sup>98, 99</sup> En este sentido se han utilizado varios MOFs como catalizadores para reacciones de formación de enlaces C-N aprovechando los CUS.

En 2022, Rasali y col. empleó un MOF de cobre con CUS y catalizó eficientemente reacciones de formación de enlaces C-N, incluyendo la ciclación de aminas con aldehídos y la aminación de alcoholes. Los CUS en el MOF proporcionaron sitios activos para la catálisis, lo que mejoró significativamente la selectividad y el rendimiento de las reacciones, superando otros catalizadores homogéneos y heterogéneos tradicionales.<sup>100</sup> En 2021, Sharma y col. mostró que el HKUST-1 cataliza eficazmente varias reacciones de formación de enlaces C-N como la aziridinación de alquenos y las posteriores reacciones de apertura de anillo de aziridinas, las cuales ocurren en los CUS, facilitando la unión y activación de sustratos con un consecuente aumento de las velocidades de reacción y la selectividad.<sup>101</sup> En

2015, Yan y col. utilizaron MIL-53(Al) para catalizar reacciones de acilación de Friedel-Crafts formando nuevos enlaces C-C entre indol y cloruro de benzoilo obteniendo 3-acilindol con rendimientos del 97 %, sin embargo, en determinadas condiciones se lograba obtener la formación del enlace C-N para obtener N-acilindol. Los rendimientos elevados fueron resultado de los sitios activos de  $Al^{3+}$ .<sup>102</sup> En 2017, de Oliveira y col. realizó estudios teóricos asociados al uso de MIL-101(Cr) como catalizador en la reacción de cianosililación de aldehídos y mostró que los CUS aumentan la reacción  $10^{10}$  veces en comparación con el proceso no catalizado.<sup>103</sup>

### 1.6.1 Síntesis de acilhidracidas

Una reacción que no se discute con frecuencia, pero que en los últimos años ha recibido mucha atención, es el uso de azodicarboxilatos (azocompuestos) y aldehídos para la formación de hidracidas en presencia de un catalizador.<sup>104, 105</sup> (Figura 1-10)



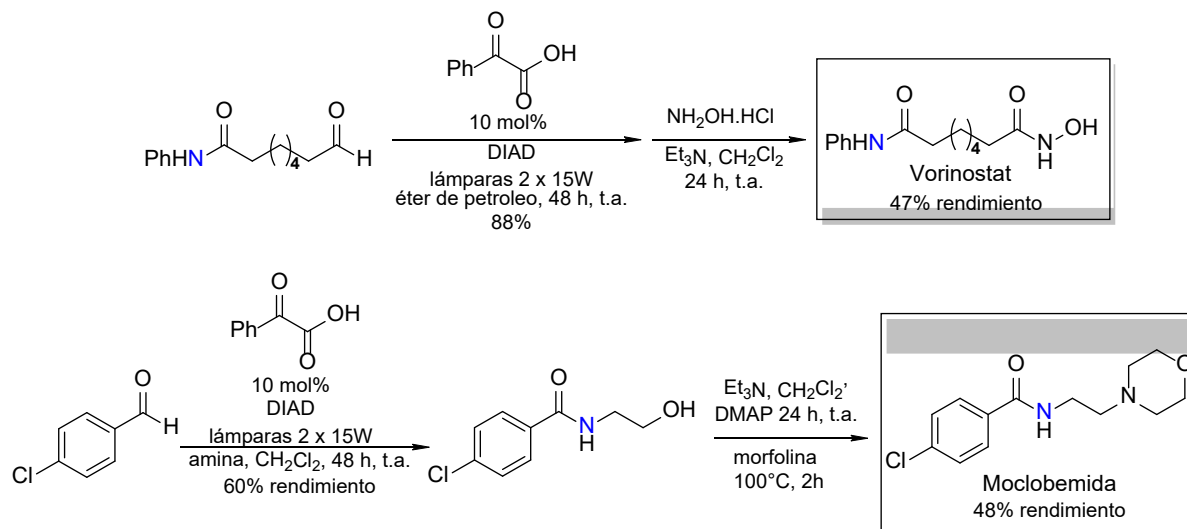
**Figura 1-10.** Reacción general de hidracidación de aldehídos con azocompuestos (elaboración propia).

La formación respetuosa con el medio ambiente de hidracidas es de gran importancia debido a la amplia gama de productos que se pueden obtener a partir de ellas. Se han utilizado como materiales de partida en la síntesis de productos agroquímicos,<sup>106</sup> farmacéuticos<sup>107</sup> como por ejemplo los fármacos Vorinostat<sup>108</sup> y Moclobemida<sup>109</sup> (ver Figura 1-11).

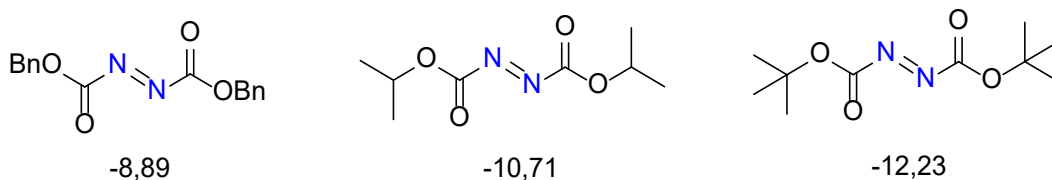
El desarrollo de métodos eficientes y sostenibles para su producción es de gran interés para la industria química. Por otra parte, los reactivos de partida para esta reacción son aldehídos, los cuales están disponibles comercialmente y se utilizan habitualmente en diversas aplicaciones en química medicinal y agroquímica,<sup>110, 111</sup> y los azocompuestos, cuya utilidad sintética se basa en su electrofilicidad (Figura 1-12),<sup>112</sup> ya que poseen, por un lado, una fuerte capacidad de sustraer electrones, y



además un orbital  $\pi$  desocupado,<sup>113</sup> lo que los convierte en reactivos apropiados para diversas reacciones orgánicas conocidas,<sup>114</sup> como la reacción de Mitsunobu.<sup>115</sup>



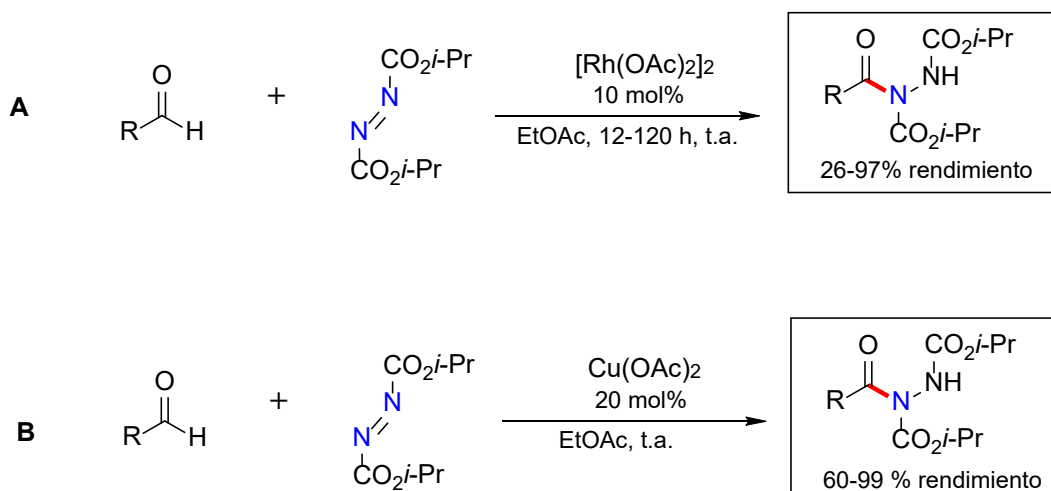
**Figura 1-11.** Métodos de obtención de los fármacos Vorinostat y Moclobemida, sintetizadas a partir de la hidracidación de aldehídos con azocompuestos (imagen modificada).<sup>108, 109</sup>



**Figura 1-12.** Comparación de los parámetros de electrofilicidad de los azodicarboxilatos (imagen modificada).<sup>112</sup>

### 1.6.1.1 Reacciones catalizadas por metales

Desde el primer reporte de síntesis de hidracidas por Lee y col. en 2004,<sup>61</sup> así como la mayoría de las estrategias sintéticas en la literatura, se han usado metales de transición como catalizadores. Lee reportó el uso de acetato de rodio y logró la hidracidación de aldehídos en condiciones suaves (ver Figura 1-13 **A**), sin embargo, al emplear aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados y aromáticos las reacciones fueron mucho más lentas (entre 48 y 120 h) dando una conversión incompleta incluso después de un largo tiempo de reacción. Se propuso un mecanismo mediado por radicales, aunque el papel del catalizador no quedó claro.

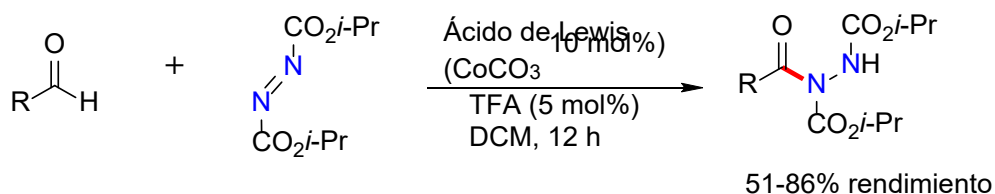


**Figura 1-13.** Método de síntesis de hidracidas por metales de transición como catalizadores (imagen modificada).<sup>61, 116</sup>

Con vistas a mejorar los bajos rendimientos obtenidos por Lee y col, Peng y col. exploró el uso de cobre, un metal alternativo, barato y ambientalmente benigno (ver Figura 1-13 **B**).<sup>116</sup> Se probó varias especies de cobre al 20 mol % y el acetato de cobre (II) monohidrato resultó ser la mejor condición. Se exploró a continuación la influencia del medio de reacción, aunque no se identificó un patrón discernible entre las propiedades del disolvente (polaridad, viscosidad) y la eficiencia de la reacción, se demostró que el disolvente influye en gran medida en la reacción, siendo el acetato de etilo la mejor opción. Con las condiciones de reacción establecidas, se sintetizaron una serie de hidracidas empleando aldehídos aromáticos, alifáticos y con heteroátomos con rendimientos elevados.

#### **1.6.1.2 Reacciones catalizadas por efecto sinérgico de un ácido de Lewis con un ácido de Brønsted**

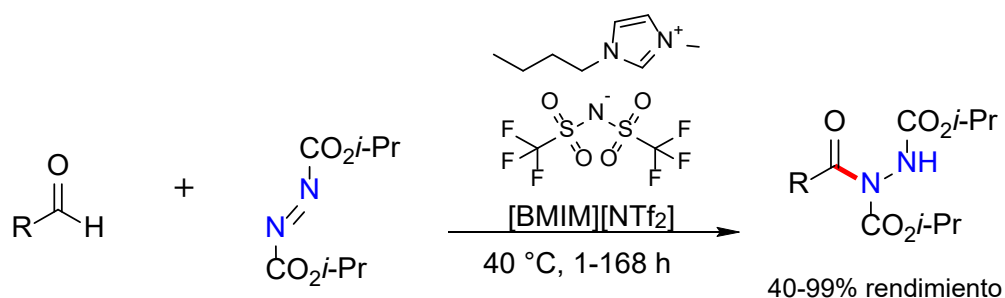
En 2014, Xu y col. describieron el efecto sinérgico de un ácido de Lewis ( $\text{CoCO}_3$ ) con un ácido de Brønsted, TFA (ácido trifluoroacético), para promover la reacción entre aldehídos aromáticos o alifáticos y azocompuestos. Este estudio reportó la acción cooperativa de ambos catalizadores, donde el ácido de Lewis activa el aldehído, mientras que el ácido de Brønsted activa al azodicarboxilato (Figura 1-14).<sup>117</sup>



**Figura 1-14.** Síntesis de hidracidas por efecto sinérgico de un ácido de Lewis con un ácido de Brønsted (imagen modificada).<sup>117</sup>

### 1.6.1.3 Reacciones catalizadas por líquidos iónicos

En 2009, los investigadores dirigieron su atención al desarrollo de alternativas más sustentables para estas reacciones. En esta línea, Headley y col. emplearon líquidos iónicos basados en imidazolio para promover la reacción y la mejor condición se alcanzó al emplear 1-butil-3-metil-1H-imidazol-3-io bis((trifluorometil)sulfonyl)amida ([BMIM][NTf<sub>2</sub>]) (Figura 1-15).<sup>118</sup> Su estructura consiste en un catión imidazolio y un anión [NTf<sub>2</sub>] voluminoso, lo que facilita la separación de cargas, promoviendo la interacción con los aldehídos. Esto permite la activación de los enlaces C-H de los aldehídos, lo que impulsa la reacción sin necesidad de catalizadores metálicos.



**Figura 1-15.** Síntesis de hidracidas utilizando líquidos iónicos (imagen modificada).<sup>118</sup>

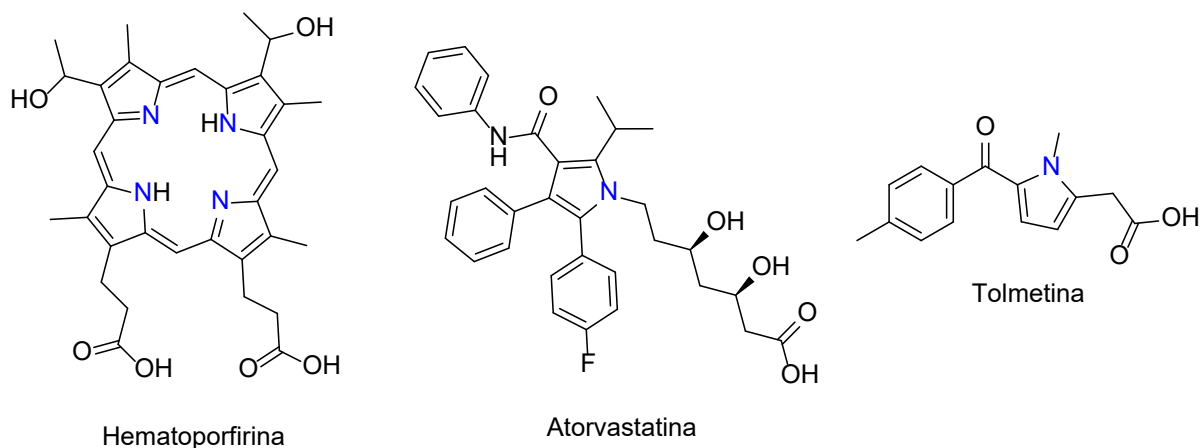
La variación en el tiempo de reacción, de 1 a 168 horas, depende de la naturaleza del sustrato. Aldehídos alifáticos saturados reaccionan más rápido, en tiempos de entre 1 y 9 horas, debido a su estructura lineal, que facilita la accesibilidad a los centros activos del [BMIM][NTf<sub>2</sub>]. En contraste, aldehídos aromáticos o insaturados, requieren entre 48 y 168 horas. Estas estructuras más complejas presentan mayores restricciones estéricas y electrónicas, lo que reduce la velocidad de la reacción.

A pesar de todos estos avances y muchos otros, la utilización de MOF en esta reacción, hasta donde conocemos, aún permanece sin estudios.

### 1.6.2 Reacción de Paal-Knorr de síntesis de pirroles

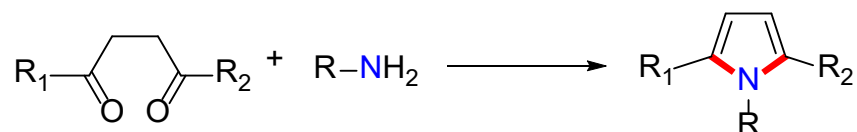
La reacción de Paal-Knorr es una metodología clásica en química orgánica para la síntesis de pirrol. Este es un compuesto aromático de cinco miembros que presenta un nitrógeno rico en electrones. Fue identificado por primera vez por Runge en 1834 a partir de alquitrán de hulla,<sup>119</sup> sin embargo, su estructura fue formulada correctamente más tarde por Baeyer en 1870.<sup>120</sup> La investigación sobre esta molécula realmente comenzó en 1885, cuando Paal<sup>121</sup> y Knorr<sup>122</sup> publicaron ambos rutas sintéticas altamente efectivas para obtener pirrol y sus derivados. Un amplio espectro de estudios sobre la síntesis y el comportamiento químico de los pirroles continuó a lo largo del siglo XX en un esfuerzo por estudiar las reacciones de tales sistemas con electrófilos.

Una característica importante de los pirroles por la cual reciben cada vez más atención es que representan componentes básicos altamente flexibles y fácilmente accesibles para la construcción de una amplia gama de otros compuestos, incluidos productos naturales<sup>123</sup> como la hematoporfirina y agentes terapéuticos<sup>124</sup> como la tolmetina o la atorvastatina (ver **Figura 1-16**).



**Figura 1-16.** Estructuras de algunas moléculas naturales y sintéticas que contienen el anillo de pirrol (elaboración propia).

La reacción de Paal-Knorr para síntesis de pirroles, en su forma tradicional es la condensación de un compuesto dicarbonílico con amoníaco o amina primaria en presencia de un catalizador ácido y, por regla general, se obtienen pirroles con rendimientos superiores al 60% (**Figura 1-17**). Esta reacción es favorable debido a su relativa simplicidad y a las condiciones suaves en las que se llevan a cabo.



**Figura 1-17.** Síntesis general de pirroles por reacciones de Paal-Knorr (elaboración propia).

A lo largo de los años, la reacción de Paal-Knorr ha sido objeto de numerosas investigaciones que han buscado metodologías más sofisticadas y “más ecológicas” para mejorar la eficiencia, sustentabilidad y el alcance de la reacción. Se han explorado diversos catalizadores y condiciones de reacción, incluyendo el uso de catalizadores ácidos de Lewis, así como sistemas sin solvente.<sup>125</sup>

#### 1.6.2.1 Reacciones catalizadas por ácido de Lewis

Como se ha hablado anteriormente, los catalizadores ácidos de Lewis son de gran interés en la síntesis orgánica debido a su reactividad y selectividad únicas y a las suaves condiciones utilizadas.<sup>126</sup> Aprovechando estas ventajas se han desarrollado varios tipos de reacciones promovidas por ácido de Lewis en la síntesis de Paal-Knorr. En este sentido han sido probados muchos metales, ya sea como catalizadores homogéneos o heterogéneos por su innovación, eficiencia y reutilización como por ejemplo aluminio,<sup>127</sup> cobre,<sup>128</sup> zinc,<sup>129</sup> cobalto,<sup>130</sup> uranilo,<sup>131</sup> paladio,<sup>132</sup> entre muchos otros. En 2012, Aghapoor y col. inmovilizaron cloruro de bismuto (III) en gel de sílice y catalizaron de forma heterogénea una galería de doce compuestos.<sup>133</sup> Todos estos catalizadores a base de metales mostraron muy buenos resultados en la síntesis de una gran variedad de pirroles y demostraron ser reacciones más económicas (en algunos casos), eficientes en tiempo y respetuosas con el medio ambiente.

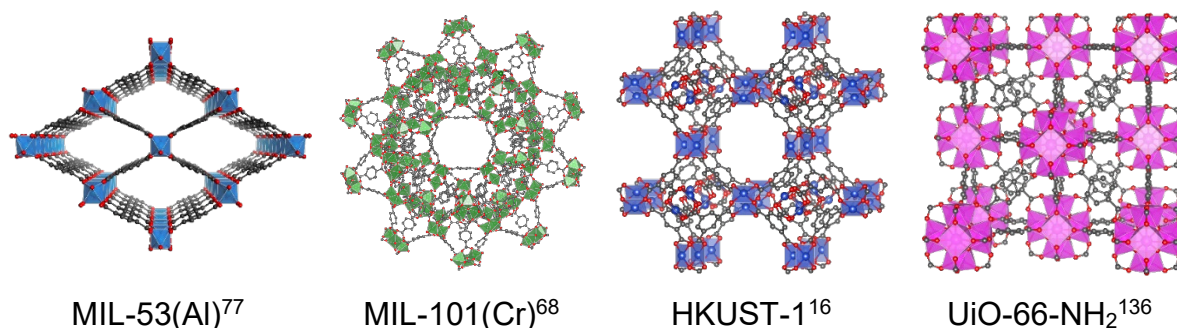
### 1.6.2.2 Reacciones catalizadas por MOFs

Como ya se ha visto anteriormente, desde el surgimiento de los MOFs en la década del 90 del siglo pasado, estos se han usado en un sinnúmero de reacciones y actualmente sigue siendo un campo activamente estudiado. En ese sentido y siguiendo la tendencia universal de utilizar MOFs como catalizadores, Phan y col. en 2012 probaron con éxito MOF-5, ZIF-8 e IRMOF-3 como catalizadores heterogéneos. De ese estudio se mostró que el IRMOF-3 obtuvo mejor resultado ya que tenía mejor actividad y eficiencia.<sup>134</sup> También determinaron que se podía reutilizar varias veces sin una degradación significativa de su actividad (hasta 8 ciclos). Posteriormente en 2019 Nguyen y col. emplearon una serie de MOFs y ácidos de Lewis en condiciones libres de solvente y la mejor condición se alcanzó usando MIL-53(Al) comercial en 5 mol %, utilizando sonicación por 15 minutos a 80 °C.<sup>135</sup> Con estas condiciones lograron obtener una galería de 18 compuestos con excelentes rendimientos

A pesar de su extenso y amplio estudio, no se encuentran muchos reportes en la literatura usando MOFs como catalizadores heterogéneos para esta reacción.

#### Propuesta

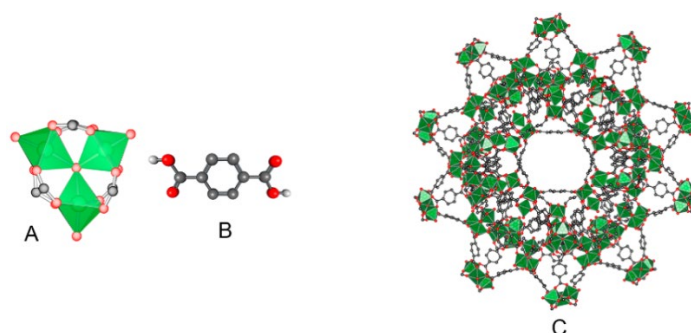
En el contexto de esta tesis doctoral, se explora el potencial catalítico de cuatro MOFs conocidos y ampliamente estudiados: MIL-101(Cr), HKUST-1, UiO-66-NH<sub>2</sub> y MIL-53(Al) en dos reacciones de formación de enlaces C-N, la reacción de hidracidación de aldehídos con azocompuestos y la síntesis de pirroles por reacciones de Paal-Knorr (**Figura 1-18**). Estos materiales han demostrado un gran potencial en diversas aplicaciones catalíticas debido a sus propiedades estructurales y químicas únicas.



**Figura 1-18.** Representación de los MOFs utilizados en este trabajo  
(elaboración propia).

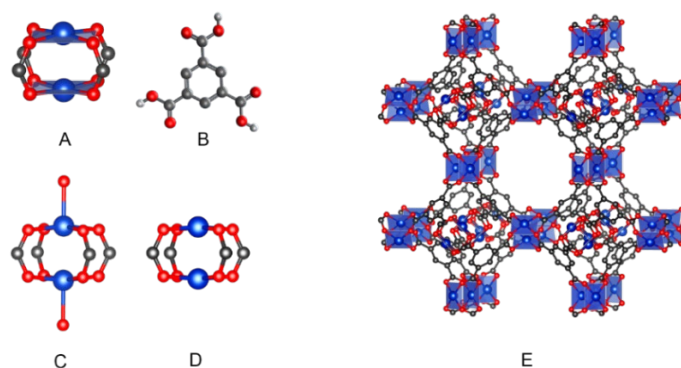
El MIL-101(Cr), fue desarrollado en 2005 por Férey y col.<sup>68</sup> en el Matériel Institut Lavoisier (de donde proviene su nombre MIL). Es un material compuesto por clústeres octaédricos de  $\text{Cr}^{3+}$  interconectados por moléculas de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC), resultando una estructura tridimensional altamente porosa (con poros entre 29 y 34 Å) (ver Figura 1-19). Presenta una elevada superficie específica ( $>3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y un volumen de poro aproximado de  $1.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y además posee CUS, los cuales emergen tras un tratamiento térmico. Estas características hacen que el MIL-101(Cr) sea atractivo para muchas aplicaciones y en particular para catálisis heterogénea.<sup>137-</sup>

139



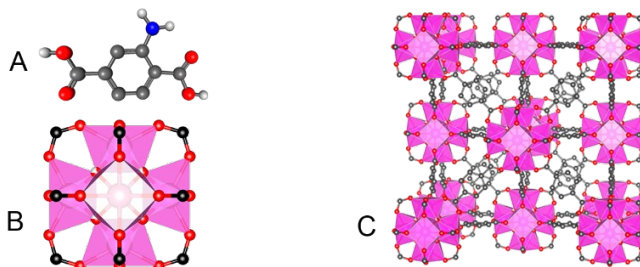
**Figura 1-19.** Estructuras del MIL-101(Cr). (A) Bloque de construcción trimérico de  $\text{Cr}^{3+}$  coordinado por seis funciones carboxílicas. (B) Modelo de bola y varilla del ligando ácido tereftálico. (C) Representación de poro pequeño con ventanas pentagonales (elaboración propia).

El MOF-199, comúnmente conocido como HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology-1*), fue obtenido en 1999 por Chui y col.<sup>16</sup> Se caracteriza por su estructura cristalina tridimensional formada por nodos de  $\text{Cu}^{2+}$  octaédricos unidos por ligandos orgánicos de ácido trimésico (BTC) (ver **Figura 1-20**). Esta estructura da lugar a una red porosa que le confiere una alta superficie específica de  $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Además, posee CUS, los cuales emergen tras un tratamiento térmico. El HKUST-1 ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades únicas. Se ha utilizado para aplicaciones en almacenamiento de gas,<sup>140, 141</sup> separación de gases,<sup>142</sup> liberación controlada de fármacos<sup>143</sup> y catálisis heterogénea.<sup>144</sup>



**Figura 1-20.** Estructuras de HKUST-1. (A) Rueda de paletas quelado por cuatro funciones carboxílicas (vista poliédrica). (B) Modelo de bola y varilla del ligando ácido trimésico. (C) Representación de rueda de paletas con agua de coordinación en posición apical). (D) Representación de rueda de paletas con agua de coordinación removida y la presencia de CUS. (E) Representación esquemática en 3D del MOF activado (elaboración propia).

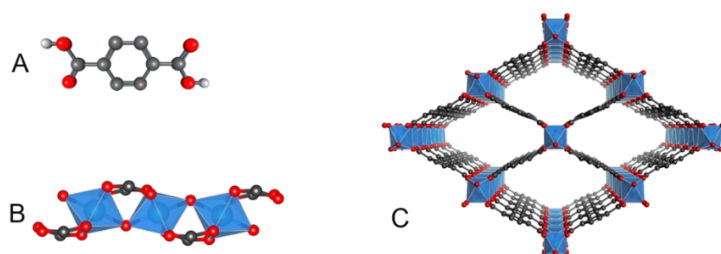
El UiO-66-NH<sub>2</sub><sup>136</sup> es un MOF de la familia UiO-66<sup>55</sup> y su nombre proviene de donde fue sintetizado por primera vez, la Universidad de Oslo. Este material se caracteriza por su estructura cristalina altamente ordenada y está construido a partir de clústeres hexanucleares de Zr<sup>4+</sup> y el ligando ácido 2-aminotereftálico (NH<sub>2</sub>-BDC), formando una estructura tridimensional porosa (ver **Figura 1-21**), la cual destaca por su alta estabilidad térmica, química y mecánica.<sup>145</sup> El UiO-66-NH<sub>2</sub> ha sido ampliamente estudiado y utilizado en diversas aplicaciones, como la adsorción y separación de gases,<sup>146</sup> almacenamiento de hidrógeno,<sup>147</sup> liberación controlada de fármacos<sup>148</sup> y catálisis heterogénea.<sup>149</sup>



**Figura 1-21.** Estructuras principales de UiO-66-NH<sub>2</sub>. (A) modelo de bolas y varillas del ligando: ácido 2-aminotereftálico, (B) bloque de construcción secundario, Zr<sup>4+</sup> coordinado por 12 unidades de tereftalatos. (C) Representación esquemática en 3D del MOF (elaboración propia).



El MIL-53(Al) se compone de cadenas octaédricas de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  que comparten esquinas conectadas por grupos tereftalato para formar una estructura de canales rómbicos con poros de gran tamaño como se muestra en la **Figura 1-22**. Este material ha recibido una atención significativa debido a sus propiedades estructurales y funcionales únicas. Caracterizado por su estructura flexible, el MIL-53(Al) posee una porosidad excepcional, alta superficie específica, tamaño de poro ajustable o efecto de “breathing”<sup>150-152</sup> y estabilidad bajo diversas condiciones, lo que lo convierte en un candidato ideal para una multitud de aplicaciones que van desde el almacenamiento de gas<sup>153, 154</sup> y separación<sup>155, 156</sup> hasta la liberación de fármacos<sup>157</sup> y la catálisis.<sup>158-160</sup> El MIL-53(Al) se ha utilizado como catalizador heterogéneo en una variedad de reacciones, incluida la oxidación selectiva de metanol líquido a formiato de metilo,<sup>161</sup> la alquilación de Friedel-Crafts de benceno,<sup>162</sup> etc. Se ha observado que la modulación de la síntesis puede incrementar la capacidad catalítica de este MOF. El uso de moduladores durante la síntesis da como resultado un material con sustitución parcial de tereftalatos por las moléculas del modulador. La posterior activación térmica del material conduce no sólo a la deshidroxilación del clúster metálico sino también a la eliminación de las moléculas de modulador, lo que da como resultado una estructura más abierta con una gran cantidad de CUS por defectos de red.<sup>73, 163</sup> En consecuencia, el material es un catalizador altamente activo en reacciones que ocurren en su superficie.<sup>164</sup>



**Figura 1-22.** Estructuras de MIL-53(Al). (A) Ácido tereftálico. (B) SBU octaédrica de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ . (C) Canales rómbicos formados (elaboración propia).

Dadas las notables propiedades y la versatilidad del MIL-53(Al) en diversas aplicaciones, surge la oportunidad de abordar simultáneamente otro desafío crucial: la gestión sostenible de residuos. La síntesis convencional del MIL-53(Al) típicamente involucra reactivos de grado analítico, pero una aproximación innovadora y

ecológicamente responsable podría ser la utilización de fuentes alternativas de aluminio y ácido tereftálico. En este contexto, las latas de aluminio desechadas y las botellas de tereftalato de polietileno (PET) emergen como candidatos prometedores para la obtención de las materias primas necesarias. Esta estrategia no solo podría reducir los costos de producción del MOF, sino que también contribuiría significativamente a la valorización de residuos, alineándose con los principios de la economía circular. La implementación de este enfoque representa un paso hacia la integración de la química de materiales avanzados con las prácticas de sustentabilidad ambiental, un aspecto cada vez más crítico en el panorama actual de la investigación científica y el desarrollo tecnológico.

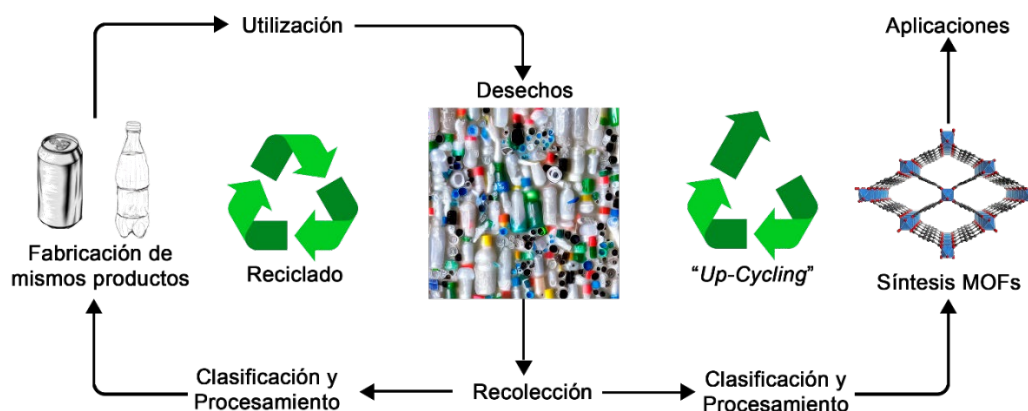
### 1.7 De desechos a materiales avanzados, un enfoque sostenible en la síntesis de MOFs

Como sociedad, somos más conscientes que nunca de la importancia de reciclar los residuos. También entendemos la necesidad de prácticas responsables y sostenibles que reduzcan nuestro impacto en el medio ambiente.<sup>165</sup> El rápido crecimiento de la industria y la población ha llevado a un fuerte aumento en los desechos de plástico<sup>166</sup> y metal,<sup>167, 168</sup> convirtiéndose en un problema ambiental cada vez más importante a escala global que afecta tanto al medio ambiente como a la economía<sup>169-171</sup> (**Figura 1-23**). Por lo tanto, es esencial desarrollar estrategias que traten de manera efectiva la creciente cantidad de desechos en todo el mundo.<sup>172</sup>



**Figura 1-23.** Ejemplos de contaminación del medio ambiente por residuos de botellas PET y latas de aluminio por acción humana (elaboración propia).

Hasta la fecha, uno de los principales objetivos de la industria es el aprovechamiento de los residuos para crear nuevos materiales con buenas propiedades para su uso en aplicaciones. En este contexto, es imperativo explorar soluciones innovadoras que no solo gestionen, sino también valoricen estos desechos. El reciclaje ascendente (*Upcycling*), un concepto que transforma los desechos en productos de mayor valor agregado,<sup>173, 174</sup> ofrece una solución prometedora a este desafío, ya que permite la conversión de materiales de desecho en recursos de mayor valor agregado (a diferencia del reciclado que los transforma en el mismo material), contribuyendo así a una economía más sostenible y circular.<sup>175</sup> La **Figura 1-24** muestra las principales diferencias entre los dos conceptos. En ese sentido, la síntesis de MIL-53(Al)<sup>77</sup> a partir de latas de aluminio y botellas de PET es una apuesta atractiva que ayuda a alcanzar ese objetivo, así como los desafíos y oportunidades que presenta.



**Figura 1-24.** Representación de: (izquierda) reciclado vs (derecha) reciclado ascendente (*“upcycling”*) (elaboración propia).

Algunos grupos han reportado la obtención de MIL-53(Al) por reciclaje ascendente a partir de BDC de PET y disolución ácida para obtener los iones metálicos. En 2020, Lagae-Capelle y col. reportaron la síntesis de MIL-53(Al) utilizando como materiales de partida BDC obtenido por hidrólisis alcalina de botellas PET y cloruro de aluminio por disolución ácida del recubrimiento de baterías de litio.<sup>176</sup> En 2022, Pham y col. reportaron la obtención de MIL-53(Al) a partir de paneles solares fotovoltaicos, en este caso obtuvieron el BDC de las láminas PET utilizadas como aislantes y el cloruro de aluminio por disolución ácida de los filamentos de dichos paneles.<sup>177</sup>

En el marco de este trabajo se seleccionaron los MOFs antes mencionados con el objetivo de evaluar su desempeño en dos reacciones de formación de enlaces C-N de interés: La hidracidación de aldehídos y la síntesis de pirroles mediante la reacción de Paal-Knorr, debido a su relevancia en la síntesis de compuestos orgánicos de interés industrial y farmacéutico. Mediante un enfoque sistemático y riguroso, se exploran las propiedades estructurales, químicas y catalíticas de estos materiales. Se consideran aspectos como conversión, selectividad, carga del catalizador y eficiencia en varios ciclos catalíticos, aportando nuevos conocimientos y perspectivas en el campo de la catálisis heterogénea basada en MOFs.

## 2 Hipótesis

Los *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) como MIL-101(Cr), HKUST-1, UiO-66-NH<sub>2</sub> y MIL-53(Al), actuarán como catalizadores heterogéneos activos y selectivos en reacciones orgánicas de importancia sintética, como la formación de hidrazidas y la síntesis de pirroles.

## 3 Objetivos del trabajo

### 3.1 Objetivo general

Explorar el potencial catalítico de una serie de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) que contienen sitios de coordinación insaturados en reacciones de formación de hidrazidas y la síntesis de pirroles.

### 3.2 Objetivos específicos

- Obtener una serie de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) con sitios de coordinación insaturados.
- Evaluar el rendimiento catalítico y el alcance de los MOF sintetizados en la formación de una colección de hidrazidas.
- Evaluar el rendimiento catalítico y el alcance de los MOF sintetizados en la síntesis de pirroles mediante reacciones de Paal-Knorr.
- Evaluar la eficiencia de los MOFs en varios ciclos catalíticos.

## 4 Metodología

### 4.1 Técnicas de caracterización

#### Técnicas de caracterización para sólidos

Los MOFs sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X de polvo (PXRD), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y microscopía electrónica de barrido (SEM).

La difracción de rayos-X de polvo (PXRD) se llevó a cabo en el equipo Rigaku-3070-E equipado con un monocromador de grafito con radiación de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Las muestras fueron previamente pulverizadas y colocadas en porta muestras circulares con un diámetro interno de 1 cm y medidas en un rango de ángulo  $2\theta$  entre 2 y 80 °, con un paso de 0.02 ° y un tiempo de medición de 30 minutos. Los cálculos geométricos finales, el tratamiento de datos y la manipulación gráfica fueron llevados a cabo con los programas VESTA,<sup>178</sup> MERCURY<sup>179</sup> y GraphPad Prism.<sup>180</sup>

Los espectros FTIR se registraron en el espectrómetro Nicolet FTIR Magna 550 en pastillas de KBr secas. Se analizaron en la zona del infrarrojo medio (4000-400 cm<sup>-1</sup>) informándose los valores de número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) en cm<sup>-1</sup>

El análisis termogravimétrico se realizó utilizando una termobalanza marca TGA Q500 (TA instruments). Las muestras se colocaron en capsulas de aluminio y la medición se llevó a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub>(g) en un rango de temperatura de 30 a 550 °C con un incremento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Para el caso del MIL-53(Al), la medición se realizó incrementando la temperatura hasta 800 °C

Las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> se realizaron con un analizador Micromeritics TriStar II 3020, con un baño de nitrógeno líquido a -196 °C. Las muestras se trataron previamente a 120 °C por 3 h en vacío. Los valores de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y volumen de poro ( $V_p$ ) se determinaron por el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). El diámetro de poro promedio ( $D_p$ ) se determinó por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) con el software de interfaz TriStar II 3020 de manera automática.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en el equipo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemania) operado a 5 kV.

### **Técnicas de caracterización para los compuestos sintetizados**

Los compuestos orgánicos sintetizados fueron caracterizados por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de (RMN)  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y Cromatografía de fluido super crítico de alta resolución acoplado a espectrómetro de masa.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron medidos en un equipo Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100.6 MHz para  $^{13}\text{C}$ ); los desplazamientos químicos son informados en ppm ( $\delta$ ) y desde campo bajo a campo alto. Todos los experimentos fueron llevados a temperatura ambiente. Para los experimentos de  $^1\text{H}$  se disuelven aproximadamente 10 mg de muestra en 0.60 mL de solvente deuterado y para los experimentos de  $^{13}\text{C}$  se disuelven aproximadamente 20 mg en 0.60 mL de solvente deuterado. Los espectros fueron analizados con el programa MestreNova 14.2.0.<sup>181</sup> La abreviación de multiplicidad de señales usada es: singlete (s), doblete (d), triplete (t), doblete de dobletes (dd), doblete de tripletes (dt), triplete de tripletes (tt), quinteto (q), sexteto (sxt) y multiplete (m).

Para la realización de los análisis cromatográficos, se utilizó un Cromatógrafo de Fluidos Supercríticos ACQUITY UPC2 (Waters Corporation), acoplado al espectrómetro de Masa Waters Xevo TQD. La cromatografía se llevó a cabo con un detector de arreglo de diodos (PDA) en el rango de longitud de onda de 210 a 400 nm, una resolución de 1.2 nm y con una frecuencia de muestreo de 20 puntos  $\text{seg}^{-1}$ . El tiempo de corrida fue de 7.00 minutos a un flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , una temperatura de columna de  $35^\circ\text{C}$  y un volumen de inyección de  $2 \mu\text{L}$ . La fase móvil  $\text{CO}_2$ , (A) y Metanol (B) con el gradiente: 0-5.00 min: 75 % A, 25 % B; 5.00-6.00 min: 75 % A, 25 % B; 6.05-7 min: 100 % A, 0 % B. La espectrometría de Masas se realizó con un voltaje del capilar de 2.50 kV, un modo de ionización electrospray negativo (ES-) en el rango de masas: 150 a 650 Da, una energía de colisión de 7 eV, un voltaje del cono de 30 V, una temperatura de la fuente de  $150^\circ\text{C}$  y una temperatura de desolvatación de  $350^\circ\text{C}$ .

## **4.2 Procedimientos de síntesis**

### **4.2.1 Síntesis hidrotermal de MIL-101(Cr)**

La síntesis hidrotermal de MIL-101(Cr) se realizó según lo descrito por Bromberg y col. pero empleando la mitad de reactivos.<sup>182</sup> Se mezclan 1.0 gramo (2.5 mmol) de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0.4 gramos (2,5 mmol) de ácido tereftálico (BDC) en 10 mL de agua y se sonica brevemente hasta alcanzar una suspensión de color azul oscuro. El contenido se transfiere a un reactor revestido de teflón y se coloca en un horno precalentado para permitir el crecimiento de cristales a 220 °C durante 18 h. Seguidamente se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y los cristales se separan por centrifugación. Luego se lavan en metanol por 24 h a una temperatura de 60 °C para eliminar los reactivos ocluidos que no reaccionaron, repitiendo este paso tres veces. El polvo verde resultante se coloca durante 18 h a 150 °C en vacío para eliminar los disolventes de los poros y obtener el MIL-101(Cr) activado.

### **4.2.2 Síntesis de HKUST-1**

La síntesis de HKUST-1 realiza mediante el método solvotermal propuesto por Lin y col. en 2012.<sup>183</sup> Se disuelven 0.44 g (1.8 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 6 mL de agua desionizada y 0.21 g (1 mmol) de ácido trimésico en 6 mL de dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, se mezclan las soluciones y sonicar por 10 minutos. Posteriormente se transfieren a un reactor revestido de teflón y se colocan en un horno precalentado para permitir el crecimiento de cristales a 110 °C durante 18 h. Seguidamente se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y los cristales se separan por centrifugación. Luego se lavan en metanol por 24 h a una temperatura de 60 °C para eliminar los reactivos ocluidos que no reaccionaron, repitiendo este paso tres veces. El polvo celeste resultante se coloca durante 18 h a 150 °C en vacío para eliminar los disolventes de los poros y obtener el HKUST-1 activado.

### **4.2.3 Síntesis de UiO-66-NH<sub>2</sub>**

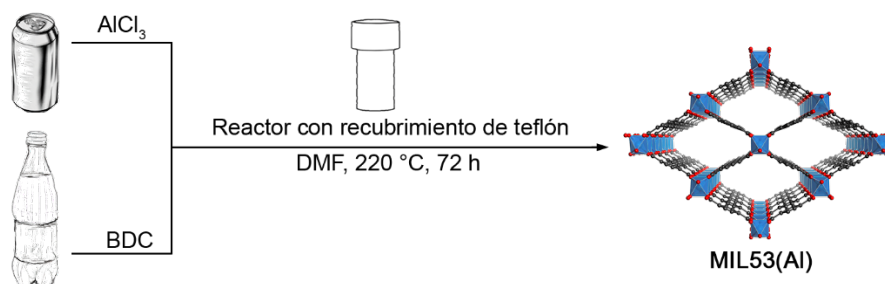
La síntesis solvotermal se realizó según lo descrito en la literatura.<sup>89, 184</sup> Se mezclan 0.15 g (0.64 mmol) de cloruro de circonio (IV) ( $\text{ZrCl}_4$ ) y 0.16 g (0.64 mmol) de ácido 2-aminotereftálico ( $\text{NH}_2$ -BDC) en 12 mL de DMF y se sonica hasta total disolución.



Luego se añade 1.92 mL de ácido acético (58.68 mmol) como modulador. La solución se transfiere a un reactor revestido de teflón y se coloca en un horno precalentado para permitir el crecimiento de cristales a 120 °C durante 24 h. Seguidamente se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y los cristales se separan por centrifugación. Luego se lavan con DMF para eliminar los reactivos ocluidos que no reaccionaron. Posteriormente se lavan en metanol por 24 h a una temperatura de 60 °C, repitiendo este paso tres veces. El polvo amarillo pálido resultante se coloca durante 18 h a 150 °C en vacío para eliminar los disolventes de los poros y obtener el UiO-66-NH<sub>2</sub> activado.

#### 4.2.4 Síntesis de MIL-53(Al)

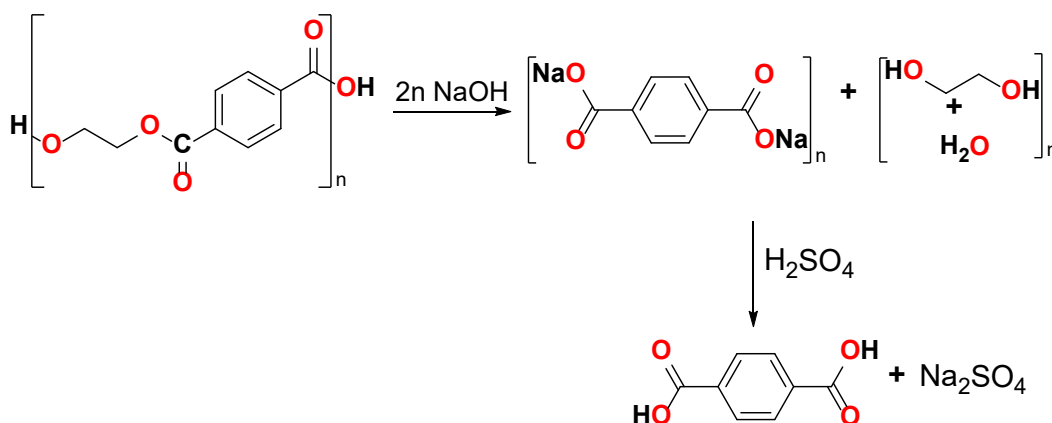
El MIL-53(Al) fue preparado mediante el método solvothermal previamente reportado en la literatura<sup>152, 163</sup> con las siguientes modificaciones, ver (Figura 4-3). El ácido tereftálico (BDC) y el cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) fueron obtenidos según los protocolos descritos en los acápites 4.2.4.1 y 4.2.4.2, respectivamente. Se mezclan AlCl<sub>3</sub>, 0.53 g (4 mmol) y ácido tereftálico, 0.66 g (4 mmol) en 10 mL de dimetilformamida (DMF) y se sónica brevemente para formar una solución transparente. La solución se transfiere a un reactor revestido de teflón y se colocan en un horno precalentado para permitir el crecimiento de cristales a 220 °C durante 72 h. Seguidamente se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y los cristales se separan por centrifugación. Luego se lavan con DMF para eliminar los reactivos ocluidos que no reaccionaron. Posteriormente se lavan en metanol por 24 h a una temperatura de 60 °C, repitiendo este paso tres veces. El polvo blanco resultante se coloca durante 18 h a 150 °C en vacío para eliminar los disolventes de los poros y obtener el MIL-53(Al) activado.



**Figura 4-1.** Síntesis solvothermal de MIL-53(Al) con los reactivos extraídos de desechos (elaboración propia).

#### 4.2.4.1 Obtención de BDC por hidrólisis básica de tereftalato de polietileno (PET)

La **Figura 4-1** muestra el esquema de hidrólisis básica de tereftalato de polietileno para la obtención de ácido tereftálico. Se toman 4 gramos de PET previamente cortado en pequeños trozos, se lava vigorosamente y se colocan en un vaso de precipitado. Se adiciona 50 mL de una solución de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> y se calienta hasta ebullición en agitación constante durante 30 minutos. Una vez seco, el sólido blanco resultante que corresponde a tereftalato de sodio se resuspende en 100 mL de agua desionizada hasta formar una solución transparente. Posteriormente se adicionan 7 mL de ácido sulfúrico gota a gota y el ácido tereftálico precipita. El sólido blanco se separa por filtración y se lava tres veces con agua para eliminar impurezas, dando un rendimiento de 99 %. Finalmente se seca en horno por varias horas y se almacena para su posterior caracterización y uso.



**Figura 4-2.** Esquema de hidrólisis básica de PET para la obtención de ácido tereftálico (BDC) (elaboración propia).

El porcentaje del rendimiento de BDC se calculó usando la fórmula:

$$\text{Rendimiento BDC}(\%) = \frac{N_{\text{BDC}}}{N_{\text{BDC},i}} 100 \quad (1)$$

Donde  $N_{\text{BDC}}$  y  $N_{\text{BDC},i}$  se refieren al número de moles experimentales y al número de moles teóricos de BDC que se producirán tras la descomposición completa del PET, respectivamente.

El porcentaje de degradación del PET se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Degradación de PET}(\%) = \frac{M_{\text{PET},i} - M_{\text{PET},f}}{M_{\text{PET},i}} 100 \quad (2)$$

Donde  $M_{\text{PET},i}$  y  $M_{\text{PET},f}$  corresponden a la masa inicial y final del PET, respectivamente. El BDC separado se disolvió en dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-}d_6$ ) y se examinó su estructura por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y FTIR. La pureza se determinó mediante el análisis de RMN  $^1\text{H}$ .

#### 4.2.4.2 Extracción de $\text{AlCl}_3$ de botellas de aluminio

Una lata de aluminio se lava vigorosamente hasta remover las etiquetas. Luego se recorta en pequeños pedazos (entre 2 y 3 mm) y se colocan 3.7 g en un vaso de precipitado. Se añaden 50 mL de HCl al 32 % ( $10.18 \text{ mol L}^{-1}$ ). Se mantiene en agitación constante de 250 rpm por 1 hora donde se alcanza una total disolución. Durante la adición de ácido la temperatura subió hasta  $80^\circ\text{C}$ . La solución de cloruro de aluminio resultante tiene un valor de pH final entre 3 y 4. La solución se concentra hasta total evaporación, dando un sólido amarillo claro que corresponde a  $\text{AlCl}_3$  (ver Figura 4-2). Se toma una muestra y luego de pulverizarla en mortero de ágata, se envía a difracción de rayos-X de polvo. El resto se almacena hasta su posterior análisis y uso.

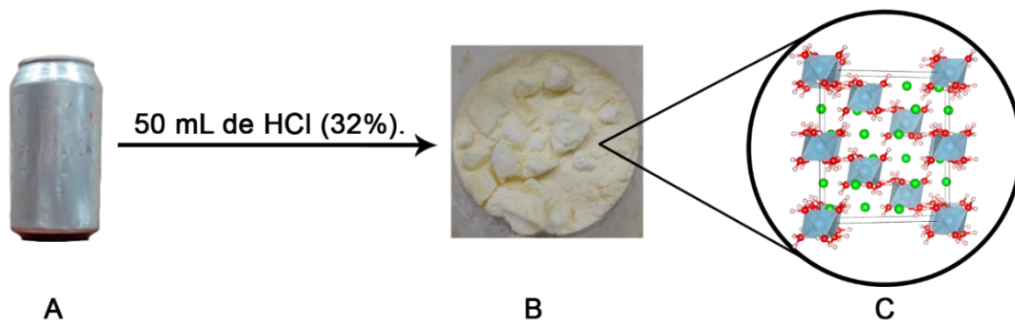
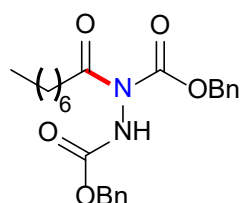


Figura 4-3. Extracción ácida de  $\text{AlCl}_3$ . A) lata de aluminio. B)  $\text{AlCl}_3$  extraído. C) celda unitaria vista a lo largo del eje c (elaboración propia).

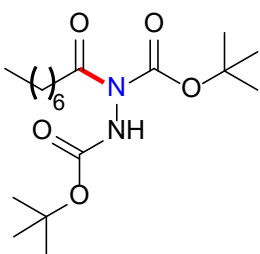
#### 4.2.5 Reacciones de hidracidación de aldehídos con azocompuestos

La reacción de hidracidación de aldehídos con azocompuestos se llevó a cabo con 47  $\mu\text{L}$  de octanal (300  $\mu\text{mol}$ ) y 60 mg de azodicarboxilato de dibencilo (200  $\mu\text{mol}$ ). Se varió la concentración de catalizador entre 0 y 20 mol %, la temperatura entre  $25^\circ\text{C}$

(t.a.) y 60 °C en (200 µL) de solvente: carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), acetato de etilo (AcOEt) y diclorometano (DCM). La reacción se dejó hasta cambio de color o máximo de 120 horas. Como control difusional se mantuvo una agitación constante de 250 rpm. Para la obtención de la biblioteca de compuestos se utilizaron diferentes aldehídos (variando la cadena) y utilizando también azodicarboxilato de di-tert-butilo y azodicarboxilato de diisopropilo. Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina (TLC) utilizando placas recubiertas de gel de sílice. Una vez finalizada, el crudo de reacción se separó por centrifugación y se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice utilizando como fase móvil hexano:acetato de etilo (7:3) para obtener el producto final. Los rendimientos se refieren a compuestos purificados cromatográficamente y espectroscópicamente. Para el estudio de reutilización del catalizador, luego de completar cada ciclo de reacción, el MOF se recuperó mediante centrifugación a 6000 rpm durante 15 minutos. Posteriormente, el sobrenadante se separó cuidadosamente para su posterior análisis y el sólido obtenido se lavó tres veces con un exceso de solvente (10 mL) a una temperatura de 60 °C para eliminar cualquier residuo de reactantes o productos adsorbidos. A continuación, el catalizador se secó bajo vacío a 150 °C durante 24 horas para asegurar la completa eliminación de solventes o impurezas. Una vez seco, el catalizador fue pesado y la masa obtenida se utilizó para ajustar la cantidad de reactivos en el siguiente ciclo catalítico. Este proceso de recuperación y ajuste se repitió hasta completar cuatro ciclos consecutivos.

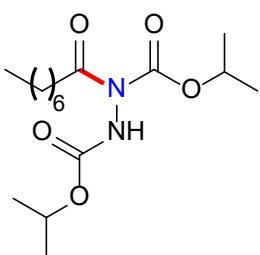


**1,2-Dibenciloxicarbonil-1-octanoilhidrazina (3a):** Rendimiento: 97 %, sólido blanco.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.24 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 10H), 6.94 (s, 1H), 5.16 – 5.01 (m, 4H), 2.80 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 1.54 (dd,  $J$  = 13.7, 6.9 Hz, 2H), 1.24 – 1.14 (m, 8H), 0.83 – 0.77 (m, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173.8, 155.5, 153.1, 135.5, 134.8, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 128.2, 69.2, 68.1, 37.1, 31.8, 29.1, 29.1, 24.6, 22.7, 14.2. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  449.2047, encontrado 449.1636. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.98 min, Pureza: 99 %.



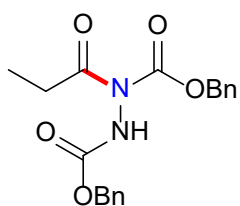
**1,2-Di-*tert*-butiloxicarbonil-1-octanoilhidracina (3b):**

Rendimiento: 88 %, aceite amarillo claro:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.58 (s, 1H), 2.86 – 2.78 (m, 2H), 1.62 (p,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 1.50 (s, 9H), 1.45 (s, 9H), 1.35 – 1.21 (m, 8H), 0.85 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.2, 154.5, 151.8, 84.2, 81.9, 37.2, 31.8, 29.2, 29.1, 28.2, 28.0, 24.8, 22.7, 14.2. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  381.2360, encontrado 381.2242. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 0.85 min, Pureza: 97 %.



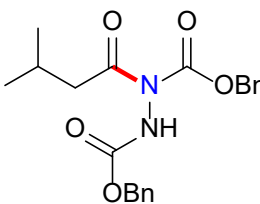
**1,2-Diisopropiloxicarbonil-1-octanoilhidracina (3c):**

Rendimiento: 92 %, aceite amarillo claro:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.78 (s, 1H), 5.17 – 4.75 (m, 2H), 2.86 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.66 – 1.58 (m, 2H), 1.27 (dd,  $J = 13.9, 5.1$  Hz, 20H), 0.89 – 0.81 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.0, 155.2, 152.8, 72.1, 70.4, 37.1, 31.8, 29.2, 29.1, 24.7, 22.7, 22.7, 22.0, 21.8, 14.1, 14.1. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  353.2047, encontrado 353.1956. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 0.85 min, Pureza: 97 %.



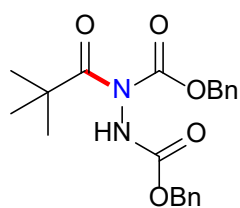
**1,2-Dibenciloxicarbonil-1-propionilhidracina (3d):**

Rendimiento: 95 %, sólido blanco:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 – 7.18 (m, 10H), 6.87 (s, 1H), 5.12 (d,  $J = 26.3$  Hz, 4H), 2.84 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 1.11 – 0.99 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.6, 155.5, 153.2, 135.5, 134.8, 128.8, 128.7, 128.7, 128.5, 128.2, 69.3, 68.2, 30.7, 8.9. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  379.1264, encontrado 379.1216. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.7 min, Pureza: 98 %

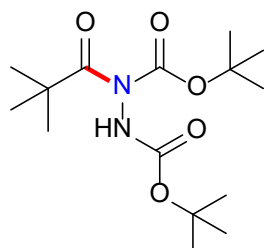


**1,2-Dibenciloxicarbonil-1-(3-metilbutanoil)hidracina (3e):**

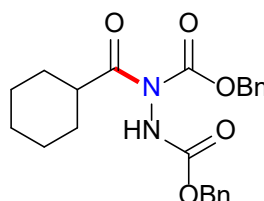
Rendimiento: 87 %, sólido blanco:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 (s, 10H), 6.72 (s, 1H), 5.27 – 4.88 (m, 4H), 2.74 (s, 2H), 2.20 – 2.02 (m, 1H), 0.88 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.2, 135.5, 134.9, 128.8, 128.8, 128.7, 128.6, 128.3, 69.3, 68.3, 45.7, 25.4, 22.6. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  407.1577, encontrado 407.1316. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.53 min, Pureza: 98 %



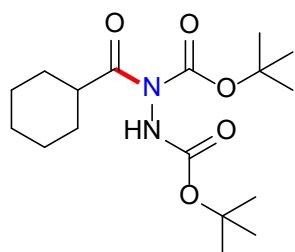
**1,2-Dibenciloxicarbonil-1-pivaloilhidracina (3f):** Rendimiento: 81 %, aceite transparente:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.24 (dq,  $J$  = 10.6, 5.1 Hz, 10H), 7.08 – 6.93 (m, 1H), 5.17 – 4.98 (m, 4H), 1.34 – 1.13 (m, 9H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156.9, 156.1, 153.8, 136.2, 134.9, 128.7, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 69.4, 68.3, 42.2, 28.3, 27.5, 27.1. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  407.1577, encontrado 407.2336. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.5 min, Pureza: 97 %



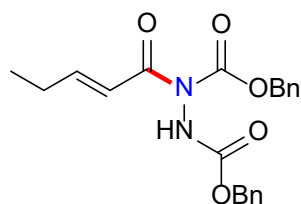
**1,2-Di-*tert*-butiloxicarbonil-1-pivaloilhidracina (3g):** Rendimiento: 75 %, sólido blanco:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.50 (s, 1H), 1.52 – 1.21 (m, 27H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.2, 83.9, 77.0, 59.3, 41.9, 29.7, 28.5, 28.3, 28.2, 28.1, 27.9, 27.9, 27.5, 27.1. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  339.1890, encontrado 339.3657. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 0.81 min, Pureza: 98 %



**1,2-Dibenciloxicarbonil-1-ciclohexanocarbonilhidracina (3h):** Rendimiento: 94 %, aceite amarillo transparente:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 – 7.20 (m, 10H), 7.01 (s, 1H), 5.10 (d, 4H), 3.27 (d,  $J$  = 12.2 Hz, 1H), 1.85 – 1.54 (m, 6H), 1.43 – 1.27 (m, 2H), 1.28 – 1.02 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  177.1, 155.6, 153.1, 135.5, 134.8, 128.7, 128.6, 128.6, 128.4, 128.2, 69.2, 68.1, 44.0, 29.8, 29.4, 25.8, 25.6, 25.4. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  433.1734, encontrado 434.1319. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 2.07 min, Pureza: 99 %

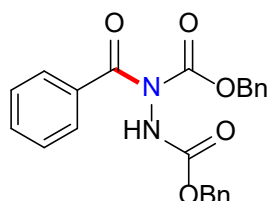


**1,2-Di-*tert*-butiloxicarbonil-1-ciclohexanocarbonilhidracina (3i):** Rendimiento: 86 %, sólido blanco:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.49 (s, 1H), 3.29 (d,  $J$  = 11.9 Hz, 1H), 1.92 (d,  $J$  = 12.2 Hz, 2H), 1.81 – 1.75 (m, 2H), 1.64 (d,  $J$  = 17.1 Hz, 2H), 1.53 (s, 9H), 1.47 (s, 9H), 1.27 (tdd,  $J$  = 16.5, 11.6, 5.5 Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  29.6, 28.3, 28.1, 26.0, 25.8. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  365.2047, encontrado 364.9313. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 0.86 min, Pureza: 97 %



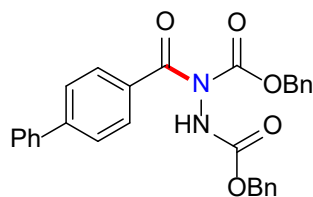
**1,2-Dibenziloxycarbonyl-(E)-1-pent-2-enohydrazine (3j):**

Rendimiento: 82 %, sólido blanco:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.3 (s, 10H), 7.1 (dt,  $J$  = 15.3, 6.4 Hz, 1H), 6.9 (s, 1H), 6.8 (d,  $J$  = 15.4 Hz, 1H), 5.2 (s, 2H), 5.1 (s, 2H), 2.2 – 2.1 (m, 2H), 1.0 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.3, 155.6, 153.3, 135.5, 134.8, 128.8, 128.7, 128.7, 128.5, 128.2, 120.9, 69.4, 68.2, 25.9, 12.2. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  405.1421, encontrado 405.9732. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.71 min, Pureza: 96 %



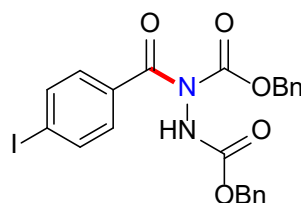
**1,2-Dibenziloxycarbonyl-1-benzohydrazine (3k):**

Rendimiento: 61 %, aceite amarillo transparente:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.40 - 7.36 (m, 1H), 7.27 - 7.16 (m, 12H), 6.99 (dd,  $J$  = 7.7, 1.9 Hz, 2H), 5.06 (d,  $J$  = 33.2 Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.9, 155.5, 153.4, 135.3, 134.4, 134.2, 133.6, 132.2, 130.2, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.2, 128.2, 127.7, 127.0, 77.4, 77.1, 76.8, 69.5, 68.3. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  427.1264, encontrado 427.8559. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 2.83 min, Pureza: 95 %



**1,2-Dibenziloxycarbonyl-1-[1,1'-biphenyl]-4-carbonylhydrazine (3l):**

Rendimiento: 54 %, aceite amarillo transparente:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 7.56 – 7.43 (m, 4H), 7.41 – 7.29 (m, 3H), 7.23 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 7H), 7.18 – 7.08 (m, 3H), 6.99 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 2H), 5.11 (s, 2H), 5.04 (s, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.5, 145.2, 140.0, 135.4, 134.8, 134.3, 129.2, 129.0, 128.8, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.3, 128.3, 127.7, 127.4, 127.0, 69.7, 68.4. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  503.1577, encontrado 504.2135. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 5.5 min, Pureza: 95 %

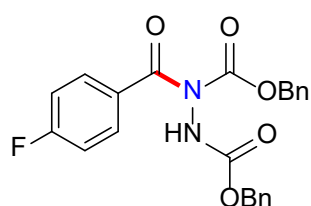


**1,2-Dibenziloxycarbonyl-1-(4-iodobenzoyl)hydrazine (3m):**

Rendimiento: 58 %, polvo blanco:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.35 – 7.15 (m, 10H), 7.02 (d,  $J$  = 5.7 Hz, 3H), 5.14 – 5.01 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.2, 137.6, 134.1, 129.8, 128.9, 128.8, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 99.6, 69.9, 68.5.



MS(ESI): calcd para  $C_{23}H_{19}IN_2O_5$  (M+Na)<sup>+</sup> 553.0231, encontrado 553.7363. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 4.22 min, Pureza: 99 %

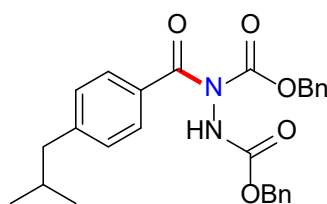


**1,2-Dibenciloxycarbonyl-1-(4-fluorobenzohidracina) (3n):**

Rendimiento: 86 %, polvo blanco:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.59 (s, 1H), 7.32 – 7.13 (m, 10H), 7.06 – 6.99 (m, 2H), 6.88 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 5.05 (d, 4H);  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$

169.9, 166.4, 163.9, 155.6, 153.4, 135.3, 134.8, 134.2, 132.9, 132.8, 131.2, 131.1, 130.5, 128.8, 128.7, 128.6, 128.6, 128.6, 128.4, 128.3, 128.0, 115.6, 115.4, 69.7, 68.4.

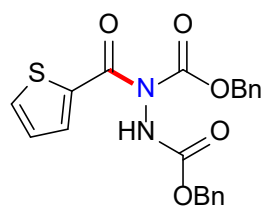
MS(ESI): calcd para  $C_{23}H_{19}FN_2O_5$  (M+Na)<sup>+</sup> 445.1170, encontrado 446.1054. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 2.18 min, Pureza: 95 %



**1,2-Dibenciloxycarbonyl-1-(4-isobutylbenzohidracina)**

**(3o):** Rendimiento: 68 %, aceite amarillo transparente:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.54 (s, 1H), 7.34 – 7.12 (m, 10H), 7.09 – 6.98 (m, 4H), 5.14 – 5.02 (m, 4H), 2.42 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.80 (s, 1H), 0.82 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 6H).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  147.1, 134.4,

129.1, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.3, 69.5, 68.4, 45.6, 30.2, 22.5. MS(ESI): calcd para  $C_{27}H_{28}N_2O_5$  (M+Na)<sup>+</sup> 483.1890, encontrado 483.8834. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 2.55 min, Pureza: 96 %



**1,2-Dibenciloxycarbonyl-1-thiopheno-2-carbonilhídracina (3p):**

Rendimiento: 60 %, aceite amarillo:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.76 (s, 1H), 7.51 (dd,  $J$  = 5.0, 1.3 Hz, 1H), 7.32 – 7.17 (m, 10H), 7.09 (s, 1H), 7.00 – 6.93 (m, 1H), 5.22 – 5.06 (m, 4H).  $^{13}C$  NMR

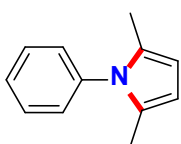
(101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  136.0, 134.6, 134.1, 128.7, 128.4, 127.5, 69.8, 68.6. MS(ESI): calcd para  $C_{21}H_{18}N_2O_5S$  (M+Na)<sup>+</sup> 433.0829, encontrado 434.8619. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 3.24 min, Pureza: 95 %

#### 4.2.6 Reacciones de Paal-Knorr para síntesis de pirroles

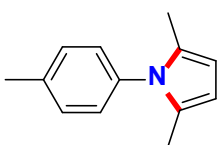
Para la síntesis de pirroles mediante la reacción de Paal-Knorr, se utilizó 2,5-hexanodiona (140  $\mu$ L, 1.2 mmol) y anilina (91  $\mu$ L, 1 mmol). La concentración del catalizador se varió entre 0 y 10 mol %. Los reactivos se mezclaron en un reactor de vidrio y la reacción se llevó a cabo en horno microondas a 80 °C, con una potencia de



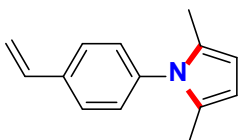
300 mW, variando los tiempos de reacción de entre 0 y 20 minutos. Una vez completada la reacción, se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice utilizando hexano:acetato de etilo (8:2) como eluyente para obtener el producto final. Para la obtención de la biblioteca de compuestos se utilizaron diferentes anilinas (variando los sustituyentes) y utilizando también bencilamina y 3-picolilamina. Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina (TLC) utilizando placas recubiertas de gel de sílice. Los rendimientos se refieren a compuestos purificados cromatográficamente y espectroscópicamente. Para el estudio de reutilización del catalizador, luego de completar cada ciclo de reacción, el MOF se recuperó mediante centrifugación a 6000 rpm durante 15 minutos. Posteriormente, el sobrenadante se separó cuidadosamente para su posterior análisis y el sólido obtenido se lavó tres veces con un exceso de etanol (10 mL) a una temperatura de 60 °C para eliminar cualquier residuo de reactantes o productos adsorbidos. A continuación, el catalizador se secó bajo vacío a 150 °C durante 24 horas para asegurar la completa eliminación de solventes o impurezas. Una vez seco, el catalizador fue pesado y la masa obtenida se utilizó para ajustar la cantidad de reactivos en el siguiente ciclo catalítico. Este proceso de recuperación y ajuste se repitió hasta completar cuatro ciclos consecutivos.



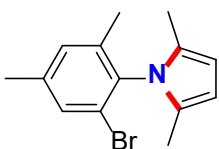
**2,5-Dimetil-1-fenil-1H-pirrol (4a):** Rendimiento: 96 %, sólido blanco.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.5 – 7.4 (m, 2H), 7.4 – 7.4 (m, 1H), 7.3 – 7.2 (m, 2H), 5.9 (s, 2H), 2.0 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139.1, 129.2, 128.9, 128.4, 127.8, 105.7, 77.5, 77.2, 76.8, 13.1. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  194.0140, encontrado 194.7496. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.03 min, Pureza: 99 %.



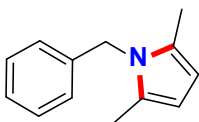
**2,5-Dimetil-1-(p-tolil)-1H-pirrol (4b):** Rendimiento: 95 %, sólido blanco.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.2 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.0 – 7.0 (m, 2H), 5.8 (s, 2H), 2.3 (s, 3H), 1.9 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  137.6, 136.5, 129.8, 129.0, 128.1, 105.5, 21.3, 13.1. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  208.1097, encontrado 208.7194. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.04 min, Pureza: 99 %.



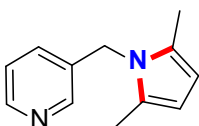
**2,5-Dimetil-1-(p-vinilfenil)-1H-pirrol (4c):** Rendimiento: 92 %, sólido blanco.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.5 – 7.5 (m, 2H), 7.2 – 7.1 (m, 2H), 6.8 (dd,  $J$  = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.9 (s, 2H), 5.8 (dd,  $J$  = 17.6, 0.8 Hz, 1H), 5.3 (dd,  $J$  = 10.9, 0.8 Hz, 1H), 2.0 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  138.5, 137.1, 136.1, 128.9, 128.4, 126.9, 114.9, 105.9, 13.2. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  220.1097, encontrado 221.2104. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.11 min, Pureza: 99 %.



**1-(2-Bromo-4,6-dimetilfenil)-2,5-dimetil-1H-pirrol (4d):** Rendimiento: 50 %, sólido blanco.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.4 – 7.3 (m, 1H), 7.1 (dp,  $J$  = 2.1, 0.7 Hz, 1H), 5.9 (s, 2H), 2.4 (s, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.9 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139.9, 139.3, 134.7, 131.2, 130.6, 127.6, 124.5, 105.7, 29.9, 21.0, 18.2, 12.5. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BrN}$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  300.0358, encontrado 301.4252. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.11 min, Pureza: 99 %.



**1-Bencil-2,5-dimetil-1H-pirrol (4f):** Rendimiento: 92 %, aceite amarillo:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.3 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H), 6.9 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 5.9 (s, 2H), 5.0 (s, 2H), 2.2 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  138.7, 128.8, 128.1, 127.1, 125.8, 105.5, 46.8, 12.6. MS(ESI): calcd para  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$  208.1097, encontrado 209.2271. Análisis cromatográfico. UPC-2:  $\lambda$  210 nm, Tiempo de retención: 1.35 min, Pureza: 99 %.



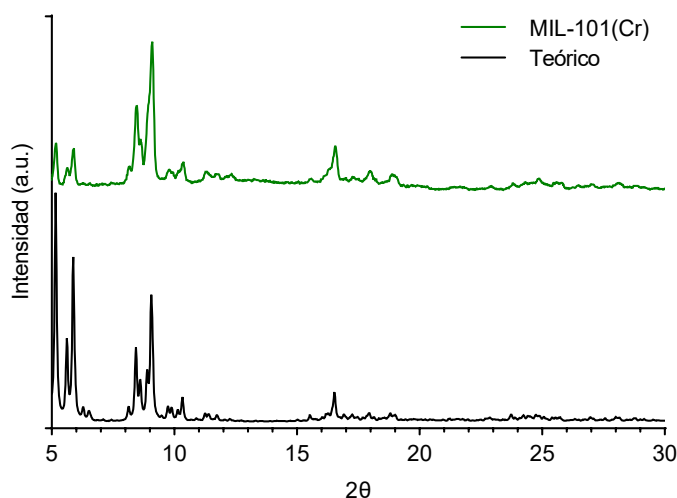
**3-((2,5-Dimetil-1H-pirrol-1-il)metil)piridina (4g):** Rendimiento: 93 %, aceite amarillo:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.5 (s, 1H), 8.3 (s, 1H), 7.2 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 1H), 7.1 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 5.9 (s, 2H), 5.0 (s, 2H), 2.1 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.5, 147.5, 133.9, 127.8, 124.0, 106.2, 44.6, 12.6.

## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis y caracterización de *Metal-Organic Frameworks*

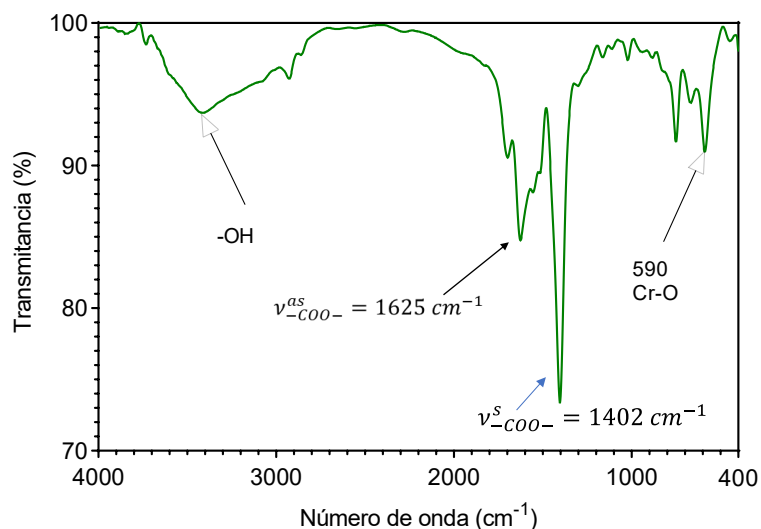
#### 5.1.1 Caracterización de MIL-101(Cr)

La **Figura 5-1** muestra el patrón de PXRD del MOF MIL-101(Cr). El espectro de la muestra sintetizada (verde) muestra picos intensos y bien definidos, característicos de una alta cristalinidad del material. Se observan varios picos intensos a valores bajos de  $2\theta$ , los cuales coinciden con el patrón teórico (negro) y son característicos del MOF y cuya presencia confirma la naturaleza cristalina del MOF.<sup>68, 182, 185</sup>



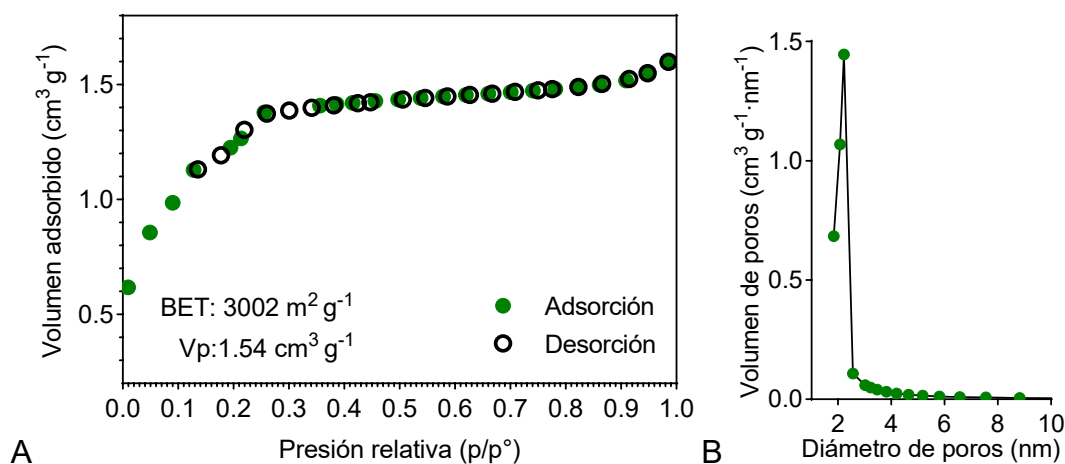
**Figura 5-1.** PXRD para MIL-101(Cr), comparado al patrón experimental (elaboración propia).

La **Figura 5-2** muestra el espectro FTIR para el mismo MOF, el cual exhibe un conjunto de bandas características de absorción intensas y bien definidas que se asocian con distintos grupos funcionales presentes en la estructura del MOF y están en concordancia con lo reportado en la literatura.  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  -OH, principalmente debido a la presencia de agua). Las bandas de absorción en  $1625\text{ cm}^{-1}$  y  $1402\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato ( $\text{-COO}^-$ ), junto con la banda en  $590\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración Cr-O, confirman la coordinación efectiva del ligando al centro metálico y la correcta formación de la estructura del MIL-101(Cr).<sup>68, 182, 185</sup>



**Figura 5-2.** Espectro FTIR de MIL-101(Cr) (elaboración propia).

La **Figura 5-3.** muestra las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> (A) y la distribución de tamaño de poros (B). La isoterma no muestra ningún bucle de histéresis debido al proceso de desorción, mostrando un perfil típico de tipo I según la clasificación de IUPAC,<sup>186, 187</sup>. Los resultados mostraron una superficie específica de 3002 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, una distribución de tamaño de poro entre 1.8 y 2.2 nm y un volumen de poro de 1.54 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, lo que confirma la obtención de MIL-101(Cr).<sup>182</sup>

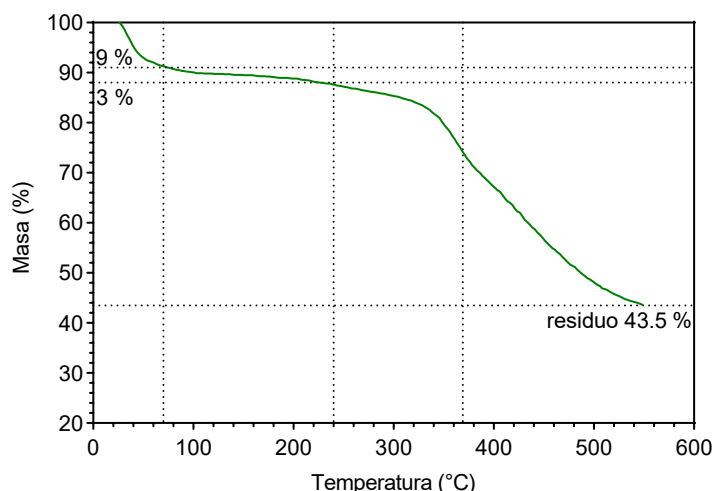


**Figura 5-3.** Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> para MIL-101(Cr)(A).

*Distribución de tamaño de poros (B) (elaboración propia).*

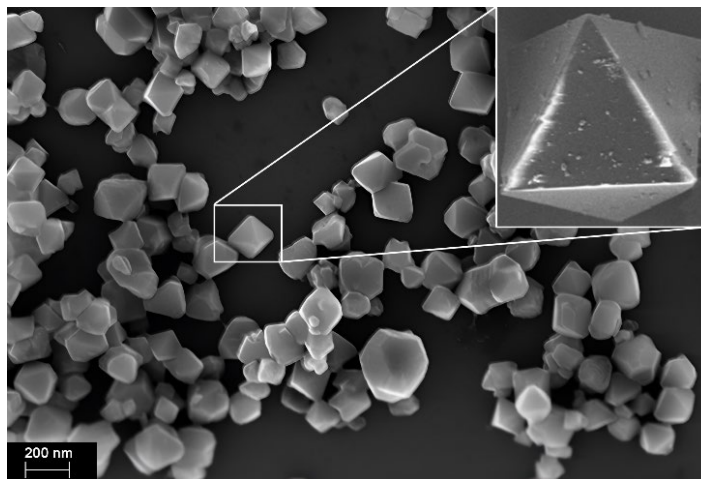
La **Figura 5-4** muestra los resultados del análisis termogravimétrico. Se observa una primera pérdida de masa de 9 % por debajo de 100 °C atribuida a la desorción de

agua físicamente adsorbida seguida de una disminución de un 3 % a 240 °C correspondientes a la pérdida de las moléculas de agua coordinadas. El material es estable hasta 369 °C, después de lo cual se produce una pérdida de masa del 44.5 % debido a la descomposición térmica de los ligandos orgánicos de la estructura. Finalmente, a 550 °C se tiene el residuo de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (43.5 %), lo que indica una alta estabilidad térmica del material.<sup>139</sup>



*Figura 5-4. Termograma para MIL-101(Cr) (elaboración propia).*

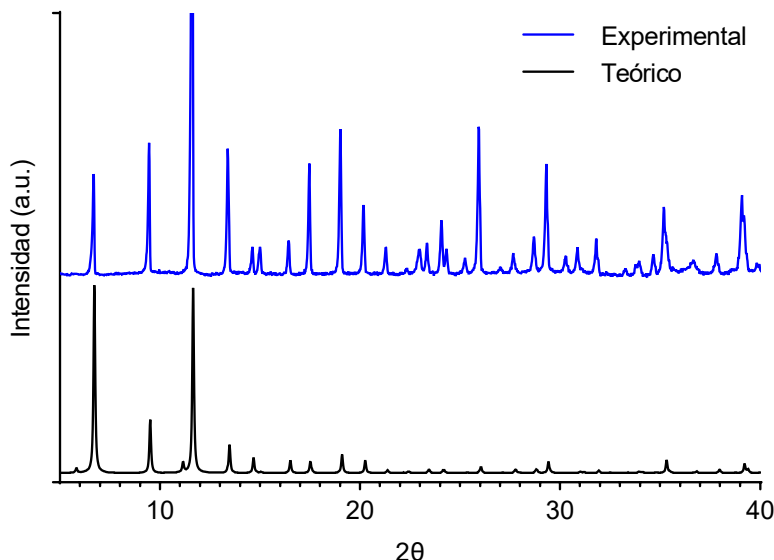
La **Figura 5-5** muestra las imágenes de SEM. Los datos revelan la presencia de cristales de forma octaédrica regular y con superficie lisa, una morfología característica para este MOF.<sup>137</sup>



*Figura 5-5. Imagen SEM para MIL-101(Cr) (elaboración propia).*

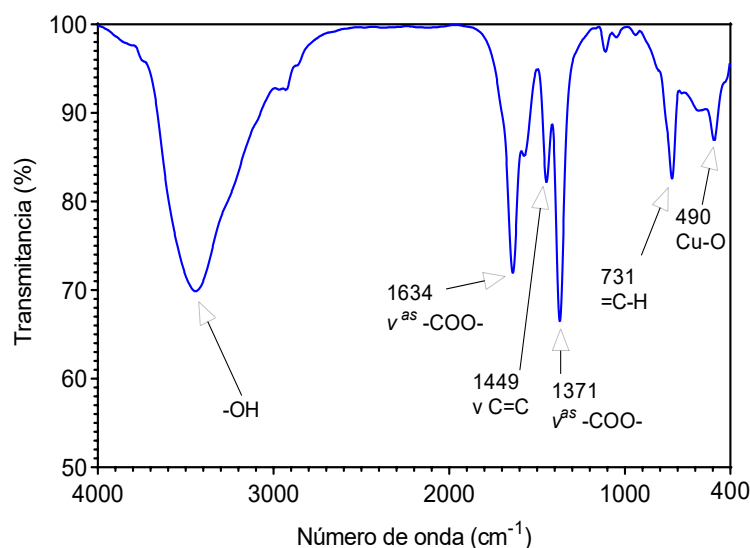
### 5.1.2 Caracterización de HKUST-1

La **Figura 5-6** muestra el patrón de PXRD del MOF sintetizado (azul), el cual presenta picos intensos y bien definidos que aparecen en valores bajos de  $2\theta$  y que coinciden con el patrón teórico (negro). Los datos evidencian una estructura cristalina y son consistentes con lo descrito en la literatura,<sup>144, 183</sup> lo que indica la obtención exitosa del material.



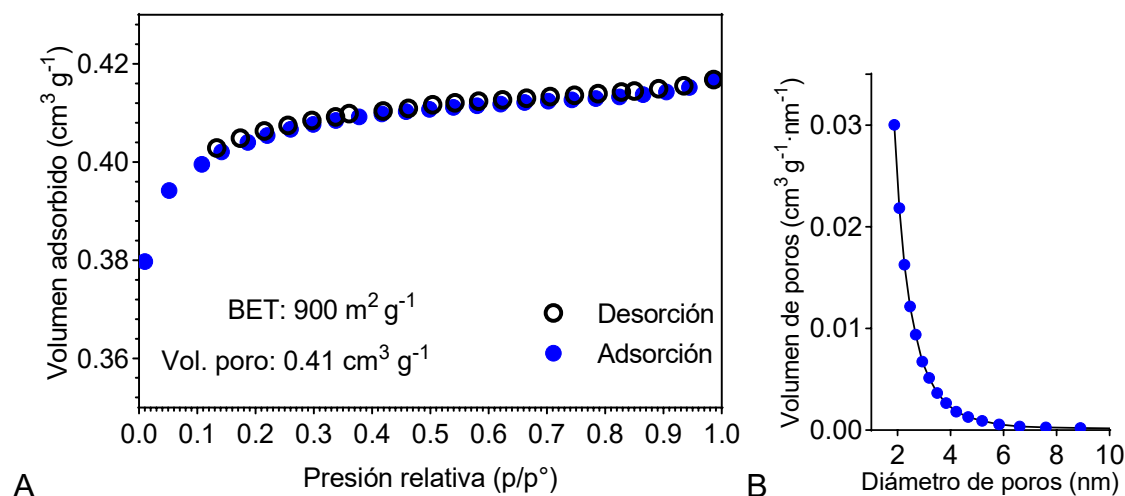
*Figura 5-6. PXRD para HKUST-1 comparado al patrón teórico (elaboración propia).*

La **Figura 5-7** muestra el espectro FTIR, el cual exhibe un conjunto de bandas características y bien definidas que se corresponden con los grupos funcionales presentes en la estructura del MOF. Se observan bandas en el rango de 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ , atribuibles a la vibración de estiramiento del enlace O-H ( $\nu$  -OH), indicando la presencia de agua. Las bandas en 1634  $\text{cm}^{-1}$  y 1371  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato ( $\nu^{\text{as}}$  y  $\nu^{\text{s}}$  -COO<sup>-</sup>) respectivamente. Adicionalmente, se identifican bandas a 1534 y 1449  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones del enlace C=C, así como una banda en 731  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración C-H. Finalmente, la banda en 490  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración Cu-O. La presencia de estas bandas confirma la correcta incorporación de los ligandos orgánicos en la estructura del MOF, lo que sugiere una formación exitosa del material.<sup>143</sup>



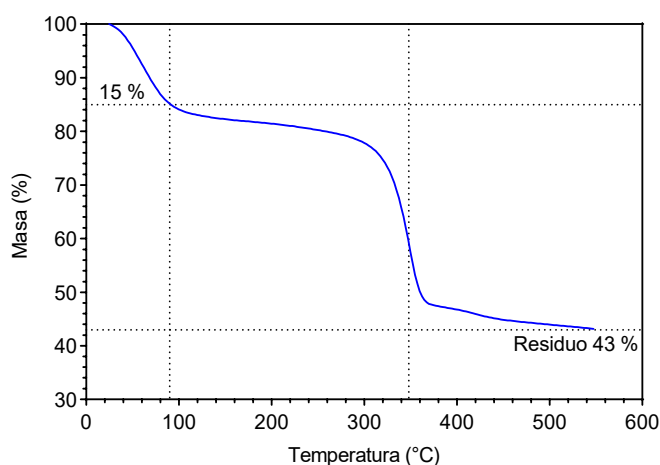
**Figura 5-7. Espectro FTIR de HKUST-1 (elaboración propia).**

La **Figura 5-8** muestra la isoterma de adsorción/desorción  $N_2$  (A) y la distribución de tamaño de poros (B). La isoterma no muestra ningún bucle de histéresis debido al proceso de desorción, mostrando un perfil típico de tipo I según la clasificación de IUPAC.<sup>186, 187</sup> Los resultados mostraron una superficie específica de  $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , una distribución de tamaño de poro uniforme de 2.0 nm y un volumen de poro de  $0.41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , lo que confirma la obtención de HKUST-1. Toda esta información coincide para lo reportado en literatura.<sup>144</sup>



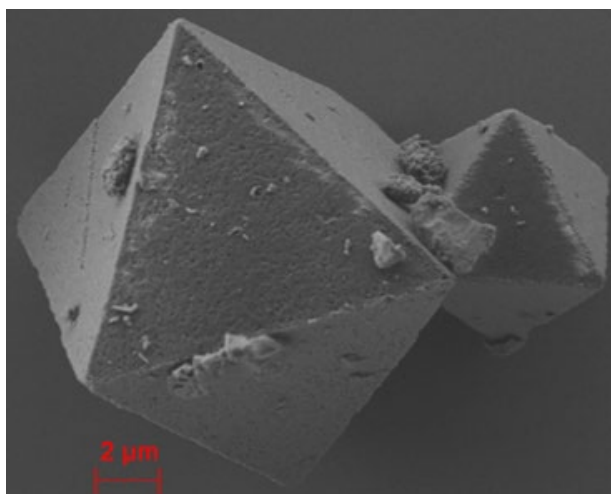
**Figura 5-8. Isotherma de adsorción/desorción de  $N_2$  para HKUST-1(A).  
Distribución de tamaño de poros (B) (elaboración propia).**

La Figura 5-9 corresponde al termograma y muestra una primera etapa de pérdida de masa de un 15 % que ocurre a 90 °C atribuida a la evaporación del agua físicamente adsorbida. Luego el material se mantiene estable térmicamente hasta 348 °C, después de lo cual se produce una pérdida de peso debido a la descomposición de los ligandos orgánicos. Finalmente se tiene un residuo de CuO (43 %), lo que indica una alta estabilidad térmica del material. Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en literatura.<sup>183, 188</sup>



*Figura 5-9. Termograma para HKUST-1 (elaboración propia).*

La **Figura 5-10** muestra el análisis SEM del HKUST-1. La imagen muestra cristales con forma octaédrica con morfología bien definida, con caras rugosas y con diámetro de aproximadamente 13  $\mu\text{m}$ , lo cual es concuerda con lo descrito en literatura.<sup>174</sup>

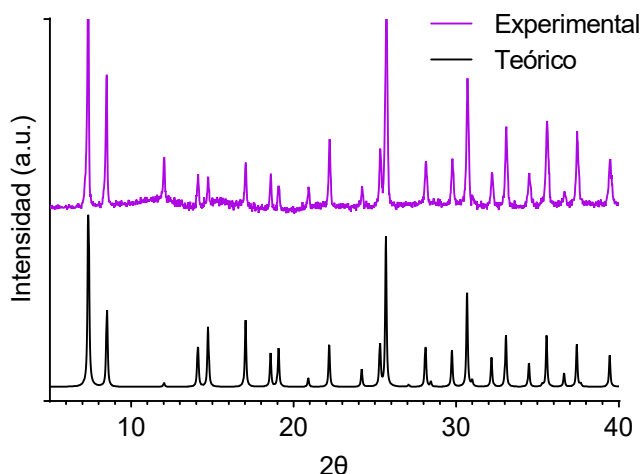


*Figura 5-10. Imagen SEM de HKUST-1 (elaboración propia).*



### 5.1.3 Caracterización de UiO-66-NH<sub>2</sub>

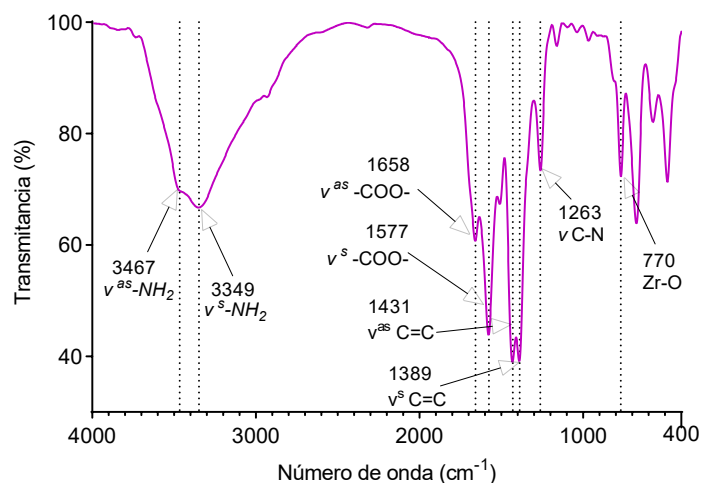
La **Figura 5-11** muestra el patrón de PXRD del MOF UiO-66-NH<sub>2</sub>, el cual presenta picos intensos y bien definidos, característicos de una alta cristalinidad del material. Las principales difracciones a valores de  $2\theta$  del patrón teórico (negro) coinciden con las del material sintetizado (violeta) y son consistentes con lo descrito en la literatura,<sup>86</sup> indicando la obtención exitosa del material.



*Figura 5-11. PXRD para UiO-66-NH<sub>2</sub> (elaboración propia).*

La Figura 5-12 muestra el espectro FTIR del MOF y que exhibe un conjunto de bandas características y bien definidas asociadas con los grupos funcionales presentes en su estructura. En el rango de 3000-3500 cm<sup>-1</sup>, se observa una banda ancha y fuerte atribuible a la vibración de estiramiento del enlace O-H ( $\nu$  -OH), lo que indica la presencia de agua adsorbida. Dentro de este rango, se identifican bandas a 3467 cm<sup>-1</sup> y 3349 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a las vibraciones asimétrica y simétrica de estiramiento de los grupos amino ( $\nu^{\text{as}}$  y  $\nu^{\text{s}}$  -NH<sub>2</sub>), respectivamente. Las bandas en 1658 y 1577 cm<sup>-1</sup>, se asignan a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato ( $\nu_{\text{as}}$  y  $\nu_{\text{s}}$  -COO<sup>-</sup>), mientras que las bandas en 1431-1389 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con las vibraciones del enlace C=C. Además, se identifica una banda a 1263 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración de enlace C-N, confirmando la presencia de grupos amino en la estructura del MOF 1263 (C-N). Por último, la banda en 770 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración Zr-O.<sup>86, 89</sup> La presencia de estas bandas sugiere la

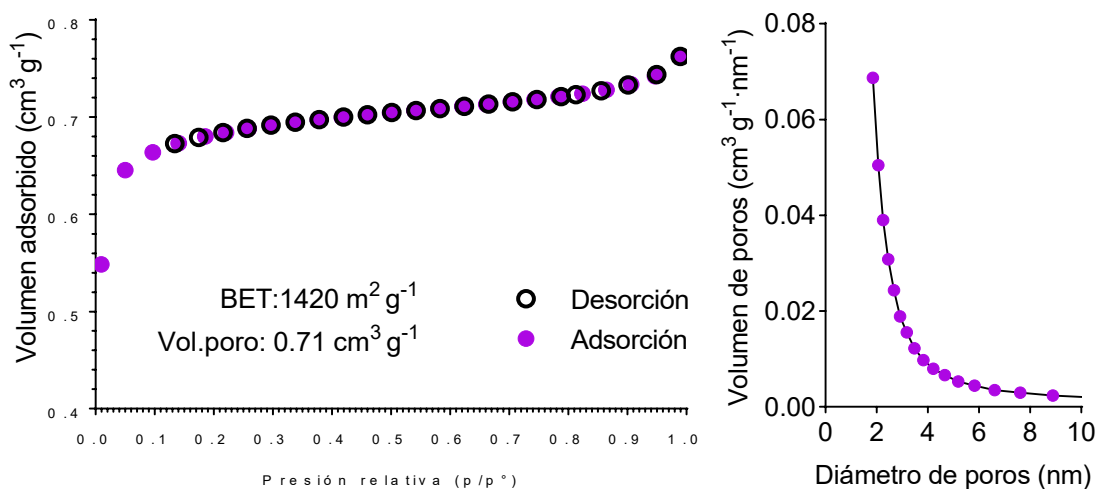
correcta incorporación de los grupos funcionales en la estructura del UiO-66-NH<sub>2</sub>, indicando una formación exitosa del material.



**Figura 5-12.** Espectro FTIR para UiO-66-NH<sub>2</sub> (elaboración propia).

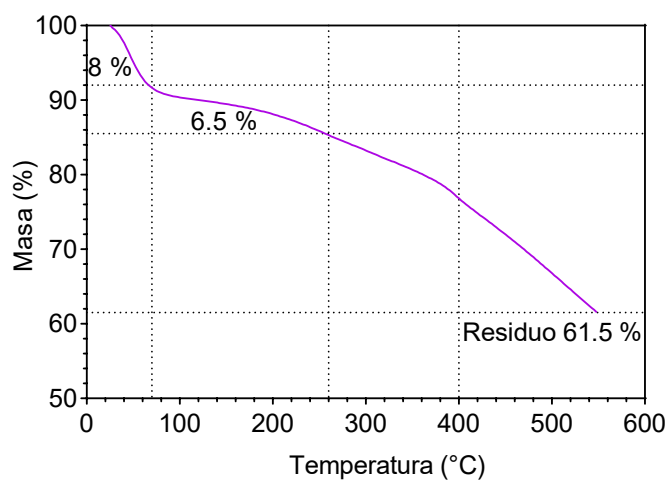
En la **Figura 5-13** se muestra la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> (A) y la distribución de tamaño de poros (B). Se observa que la isoterma no muestra ningún bucle de histéresis debido al proceso de desorción, mostrando un perfil típico de tipo I según la clasificación de IUPAC.<sup>186, 187</sup> Los resultados mostraron una superficie específica de 1420 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, una distribución de tamaño de poro de 2.0 nm y un volumen de poro de 0.71 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Todos los datos consistentes con la estructura reportada.<sup>86,</sup>

89



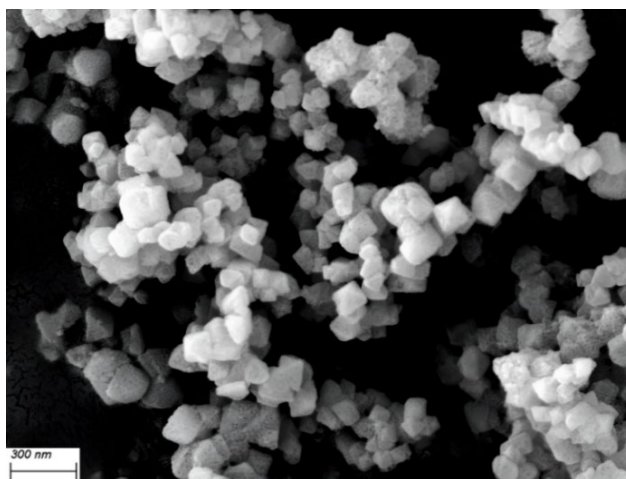
**Figura 5-13.** Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> para UiO-66-NH<sub>2</sub> (A).  
Distribución de tamaño de poros (B) (elaboración propia).

La Figura 5-14 corresponde al análisis termogravimétrico y muestra una pérdida de peso del 8 % a 70 °C debido a la eliminación del agua físicamente adsorbida. El segundo paso de pérdida de peso fue del 6.5 % a 240 °C, debido a la eliminación de DMF. Luego se produce una pérdida de masa debido a la descomposición de los ligandos orgánicos a 400 °C, lo cual indica una elevada estabilidad térmica. Finalmente se observa un residuo de  $\text{ZrO}_2$  de un 61.5 %. El resultado está en concordancia con lo reportado en literatura.<sup>189</sup>



*Figura 5-14. Termograma para UiO-66-NH<sub>2</sub> (elaboración propia).*

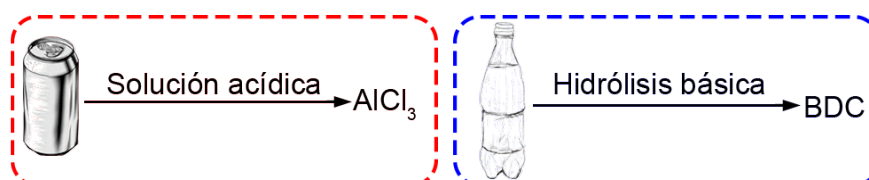
La **Figura 5-15** muestra cristales con morfología octaédrica y con diámetro de aproximadamente 150 nm. Los datos concuerdan con lo reportado en la literatura.<sup>190</sup>



*Figura 5-15. Imagen SEM de UiO-66-NH<sub>2</sub> (elaboración propia).*

## 5.2 Síntesis y caracterización de MIL-53(Al)

La síntesis del MIL-53(Al) por reciclado ascendente se realizó utilizando como precursores, el ácido tereftálico a partir de PET de botellas de bebidas de fantasía y el cloruro de aluminio a partir de latas desechadas como se representa en la Figura 5-16



**Figura 5-16.** Representación gráfica de obtención de materiales de partida reciclados de desechos para la síntesis de MIL-53(Al) (elaboración propia).

### 5.2.1 Hidrólisis básica de PET

La **Tabla 5-1** muestra los resultados de la extracción de PET por hidrólisis básica. Se realizaron 5 réplicas del proceso de extracción con el objetivo de garantizar la reproducibilidad del método. Se determinó el rendimiento de la reacción por la ecuación (1) y el porcentaje de degradación de PET por la ecuación (2). Los resultados mostraron una degradación de PET y rendimiento superior al 99 %, así como una pureza de 98.7 %. Caracterización detallada en el Anexo 9.1

**Tabla 5-1.** Resultados de la extracción de PET por hidrólisis alcalina (elaboración propia).

| No.                                                                | M <sub>PET,i</sub><br>(g) | M <sub>PET,f</sub><br>(mg) | N <sub>BDC,i</sub><br>(mmol) | N <sub>BDC</sub><br>(mmol) | Deg. PET<br>(%) | Rend<br>(%) | Pureza<br>(%) |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------|---------------|
| 1                                                                  | 4.00                      | 12                         | 19.03                        | 18.96                      | 99.7            | 99.6        | 99            |
| 2                                                                  | 3.98                      | 15                         | 18.94                        | 18.84                      | 99.6            | 99.5        | 98.5          |
| 3                                                                  | 4.02                      | 20                         | 19.13                        | 18.90                      | 99.5            | 98.8        | 98.7          |
| 4                                                                  | 3.97                      | 12                         | 18.89                        | 18.72                      | 99.7            | 99.1        | 99.1          |
| 5                                                                  | 4.03                      | 14                         | 19.17                        | 18.96                      | 99.7            | 98.9        | 98.2          |
| Promedio                                                           |                           |                            |                              |                            | <b>99.6</b>     | <b>99.2</b> | <b>98.7</b>   |
| Condiciones: tiempo reacción 1 h, 20 mL NaOH 5 mol L <sup>-1</sup> |                           |                            |                              |                            |                 |             |               |

En literatura se encuentran varias revisiones bibliográficas de los métodos de reciclado químico de PET, incluido la hidrólisis alcalina,<sup>191, 192</sup> así como los detalles teóricos asociados.<sup>193</sup> Varios grupos se han dedicado a obtener ácido tereftálico a partir de PET, ya sea para disminuir la contaminación ocasionada por la industrialización o para reutilizar el PET. Por ejemplo, en 2002, Karayannidis y col. obtuvieron ácido tereftálico puro de botellas de PET por hidrólisis básica.<sup>194</sup> Propusieron un método mediante autoclave a 120 °C durante 1 h, logrando alcanzar rendimientos de 98 % y una pureza igualmente de 98 %. Al comparar con el método reportado en este trabajo, es posible notar que el tiempo de reacción se reduce a la mitad, sin el uso de autoclave. Además, al analizar la pureza por RMN <sup>1</sup>H no tuvieron en cuenta el ácido ftálico presente en su muestra (solo ácido isoftálico), lo que probablemente hubiera significado una disminución de la pureza. En nuestro estudio se tuvo en consideración la cantidad de ambos ácidos y, aun así, la pureza fue ligeramente superior. Por otra parte, en 2018, Singh y col. también obtuvieron ácido tereftálico reciclado por hidrólisis básica utilizando un proceso similar al propuesto en este trabajo alcanzando un rendimiento de 92 %, probablemente atribuido a la utilización de una concentración más baja (0.8 mol L<sup>-1</sup>) de NaOH; aquí se indica una elevada pureza, sin embargo, no se reporta su valor y adicionalmente no se da cuenta del porcentaje de degradación de PET.<sup>195</sup> En 2022, Pham y col. reportaron la obtención de MIL-53(Al) a partir de los materiales de partida reciclados de paneles solares fotovoltaicos, en este caso se obtuvo el BDC de las láminas PET utilizadas como aislantes por hidrólisis básica con NaOH 1.4 mol L<sup>-1</sup> por 18 h a 180 °C con un recobrado del 76 %.<sup>177</sup> Teniendo en cuenta lo reportado, el protocolo descrito en este trabajo resulta sencillo, rápido y eficiente para obtener BDC de PET con elevado rendimiento y pureza, y un alto grado de conversión desde la fuente original.

### **5.2.2 Solución Ácida. Caracterización de AlCl<sub>3</sub> de botellas de aluminio**

Si bien en la literatura es posible encontrar algunos reportes de extracción de aluminio de diferentes materiales, no se dispone de información en la que se utilicen latas desechadas como fuente de aluminio. En el acápite 4.2.4.2 se detalla el experimento de obtención de cloruro de aluminio a partir de este tipo de material. El sólido amarillo resultante se analizó por PXRD para determinar si la estructura cristalina coincide con

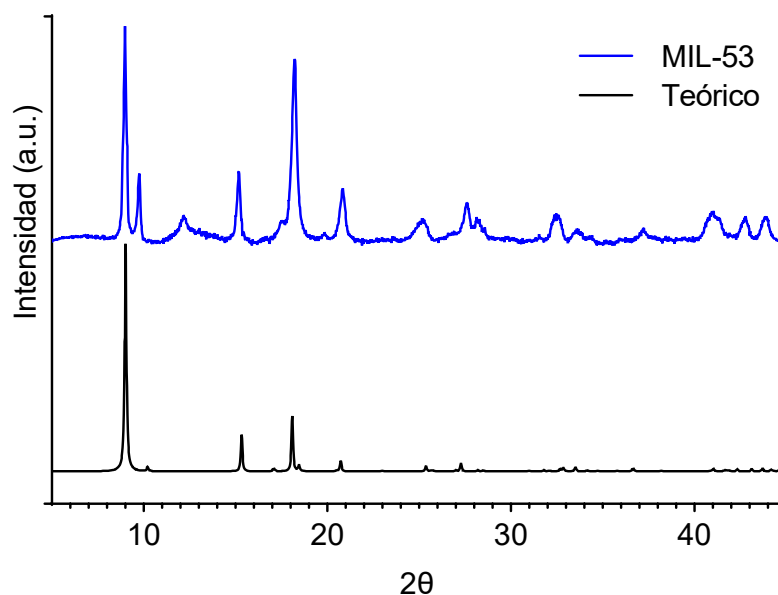
la del patrón teórico. (Anexo 9.2). Se observó que los picos de difracción para el  $\text{AlCl}_3$  reciclado coinciden con los del patrón teórico, los cuales corresponde a los planos cristalográficos conocidos del cloruro de aluminio. Los picos prominentes en los ángulos ( $2\theta$ ) para el  $\text{AlCl}_3$  reciclado son congruentes con los esperados teóricamente, lo que refuerza la recuperación exitosa de  $\text{AlCl}_3$  de latas de aluminio. Además, la nitidez del patrón de picos sugiere un alto grado de cristalinidad en la muestra reciclada. El protocolo experimental detallado demostró ser sencillo y efectivo para la extracción de cloruro de aluminio a partir de latas de aluminio usando una solución de HCl al 32 %.

Si lo comparamos con otros métodos, en 2004, Dash y col. realizó la disolución ácida de residuos de fundición de aluminio, conocida como “escoria”. Utilizó 10 gramos de escoria previamente pulverizada y añadió 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 30 % y se mantuvo en agitación por 3 h a 90 °C.<sup>196</sup> A estas condiciones lograron extraer el 88 % del material, principalmente en forma de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (alúmina). La muestra fue analizada por PXRD y se identificaron otros contaminantes como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ . Al comparar con nuestros resultados podemos observar que el uso de ácido sulfúrico no fue lo suficiente para obtener una sal de aluminio pura que se pudiera utilizar en la síntesis de MOFs. Además, los tiempos de reacción fueron mayores al reportado en este trabajo. En 2022, Kassa y col. extrajeron cloruro de aluminio del caolín calcinado utilizando HCl 5 Mol  $\text{L}^{-1}$  a 80 °C por 165 min. Lograron un rendimiento de extracción de aluminio del 91 % y una pureza de 98 %.<sup>197</sup> Al comparar podemos notar que en nuestro protocolo logramos extraer todo el material de partida en menor tiempo de reacción, alcanzando elevada pureza y sin necesidad de suministrar temperatura y obteniendo una sal para su uso en síntesis de MOFs. Estos resultados permiten evidenciar que se presenta un protocolo sencillo y eficiente para obtener  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$  a partir de residuos.

### 5.2.3 Caracterización de MIL-53(Al)

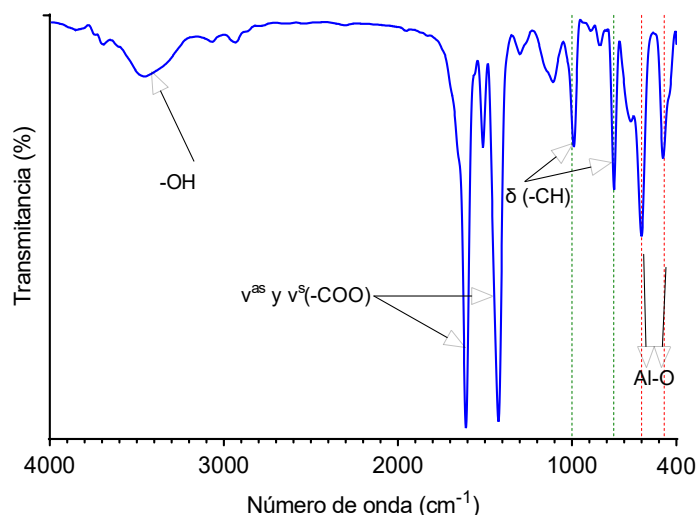
la **Figura 5-17** muestra la difracción de rayos-X de polvo (PXRD) para el MIL-53(Al) sintetizado (azul) comparado al patrón teórico (negro). De acuerdo con estos resultados, se observan picos definidos en el rango de 9 a 40 valor de  $2\theta$  en ambos difractogramas. Esto es indicativo de la formación de MIL-53(Al) con alta cristalinidad.

Además, estos resultados son consistentes con los informes previos encontrados en la literatura.<sup>162</sup>



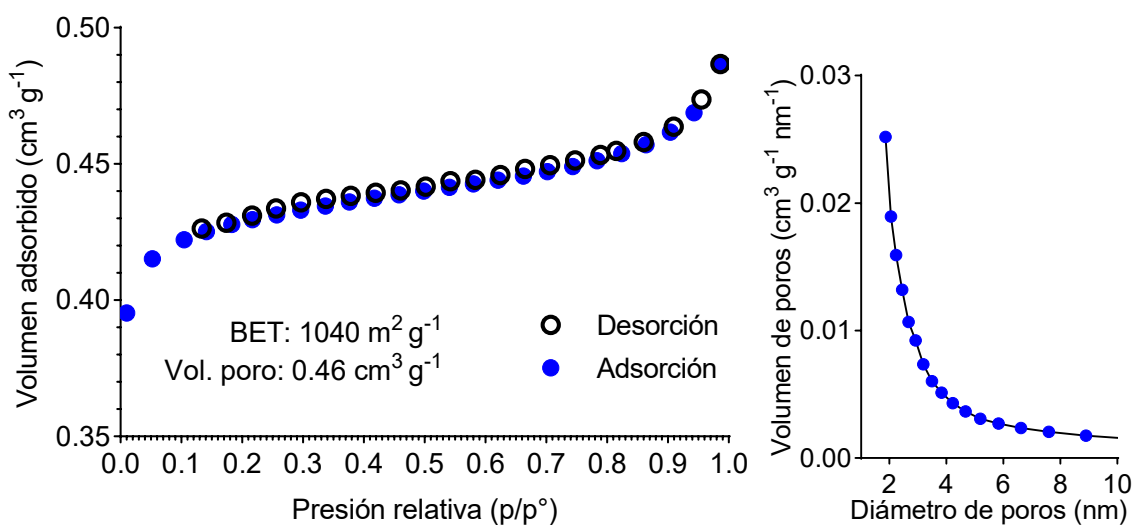
**Figura 5-17.** PXRD para MIL-53(Al) comparado al patrón experimental (elaboración propia).

La Figura 5-18 muestra el espectro FTIR para el MIL-53(Al), el cual posee un conjunto de bandas características de absorción intensas y bien definidas que se corresponden con los grupos funcionales presentes en la estructura del MOF. La banda ancha observada alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de estiramiento O-H, lo que da cuenta de la presencia de moléculas de agua adsorbidas dentro del MOF. Las bandas definidas e intensas cerca de los  $1608\text{ cm}^{-1}$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carboxilato -COO-, respectivamente. La coordinación del grupo -COO- con el aluminio queda evidenciada por estas bandas de absorción. Además, las vibraciones entre  $730\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a las bandas de flexión de C-H, indican la presencia de anillos aromáticos en la estructura del material. Finalmente, las bandas con números de onda bajos, de  $470\text{ a }580\text{ cm}^{-1}$ , se atribuyen a la vibración del enlace Al-O, y son características del MIL-53(Al).<sup>162, 198</sup>



**Figura 5-18.** Espectro FTIR de MIL-53(Al) (elaboración propia).

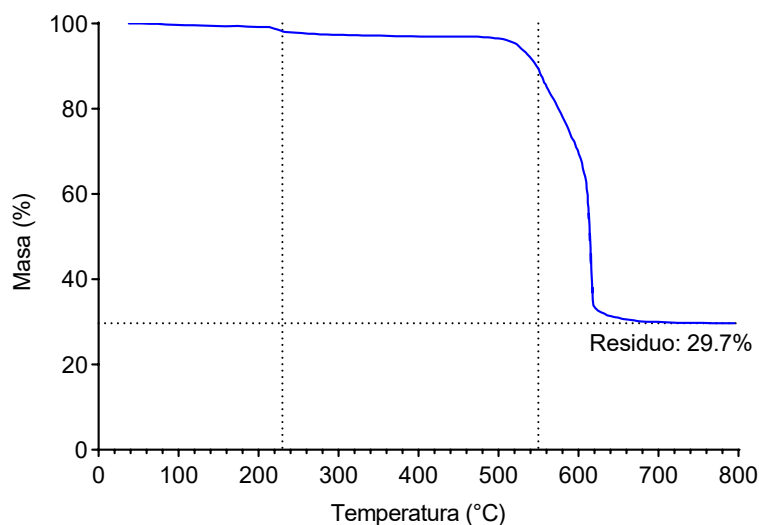
La **Figura 5-19** muestra la isoterma de adsorción/desorción de  $N_2$  (A) y la distribución de tamaño de poros (B) con el objetivo de caracterizar la estructura porosa del MIL-53(Al). La isoterma mostró un perfil típico de tipo I según la clasificación de IUPAC,<sup>186, 187</sup> característico de materiales altamente porosos con una distribución uniforme de microporos. El análisis por el método BET reveló un área específica de  $1040 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volumen total de poros de  $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y una distribución uniforme de poros alrededor de  $2.1 \text{ nm}$ . Estos resultados están en concordancia con los reportados en la literatura.<sup>162</sup>



**Figura 5-19.** Isotherma de adsorción/desorción de  $N_2$  para el MIL-53(Al)(A).  
Distribución de tamaño de poros (B) (elaboración propia).

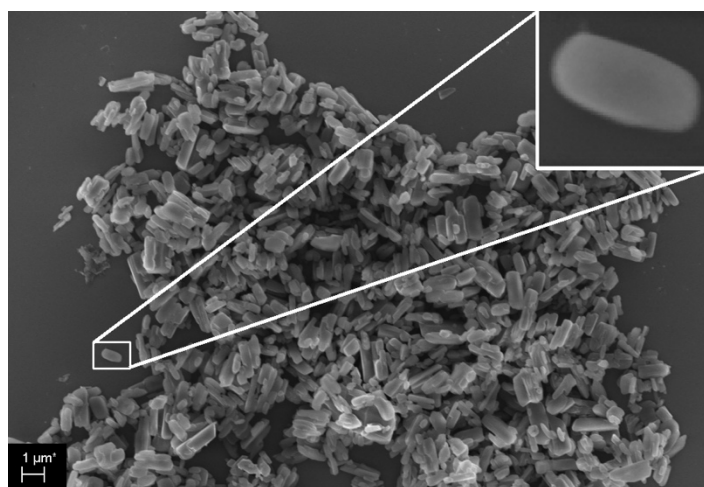


El análisis termogravimétrico (**Figura 5-20**) revela una pequeña pérdida de masa de un 4 % a 230 °C atribuida a la evacuación de DMF. Entre 500 y 600 °C ocurrió la pérdida de masa del 66.1 %, debido a la destrucción del ácido tereftálico. Finalmente, a 800 °C, se tiene el residuo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (29.7 %). El resultado indica la alta estabilidad térmica del material.



*Figura 5-20. Termograma del MIL-53(Al) (elaboración propia).*

La imagen de SEM representada en la **Figura 5-21** ilustra la morfología de MIL-53(Al). Esta revela una morfología uniforme con tamaños entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ , con partículas bien definidas en forma de varillas, características de la estructura MIL-53(Al).<sup>164</sup>



*Figura 5-21. Imagen de SEM de MIL-53(Al) (elaboración propia).*

Finalmente, la **Tabla 5-2** muestra el resumen de algunas características de los MOFs sintetizados.

**Tabla 5-2.** Principales características de los MOFs sintetizados en este trabajo comparadas a la literatura (elaboración propia).

| MOF                    | S <sub>BET</sub> <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | V <sub>p</sub> <sup>b</sup><br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | D <sub>p</sub> <sup>c</sup><br>(nm) | T <sub>d</sub> <sup>d</sup><br>(°C) | Referencia                   |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| MIL-101(Cr)            | 3002                                                               | 1.54                                                              | 1.8 - 2.2                           | 369                                 | Este trabajo                 |
|                        | 2486                                                               | 1.12                                                              | 1.8 - 2                             | 367                                 | Sina.P y col. <sup>185</sup> |
| HKUST-1                | 900                                                                | 0.41                                                              | 2.0                                 | 348                                 | Este trabajo                 |
|                        | 551                                                                | 0.36                                                              | NR                                  | NR                                  | Lee y col. <sup>143</sup>    |
| UiO-66-NH <sub>2</sub> | 1420                                                               | 0.71                                                              | 2                                   | 400                                 | Este trabajo                 |
|                        | 873                                                                | 0.38                                                              | 1.9                                 | 400                                 | Luu y col. <sup>189</sup>    |
| MIL-53(Al)             | 1040                                                               | 0.46                                                              | 2.1                                 | 550                                 | Este trabajo                 |
|                        | 822                                                                | 0.29                                                              | 1.8                                 | 552                                 | Wang y col. <sup>164</sup>   |

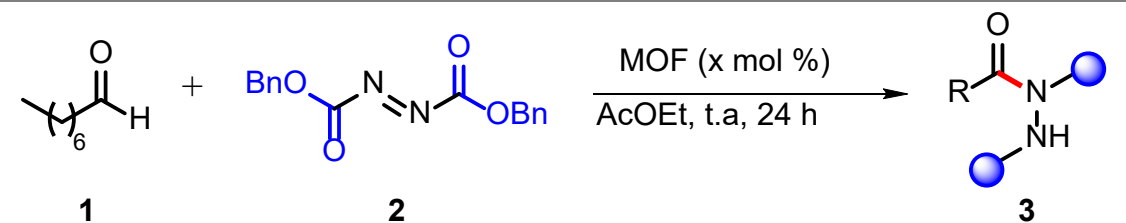
<sup>a</sup> S<sub>BET</sub>: Superficie específica determinada por el método BET. <sup>b</sup> V<sub>p</sub>: Volumen de poros determinado por el método BET. <sup>c</sup> D<sub>p</sub>: Diámetro de poros promedio determinado por el método BJH. <sup>d</sup> T<sub>d</sub>: Temperatura de descomposición (TGA). NR: no reportado

## 5.3 Evaluación catalítica de los MOFs obtenidos

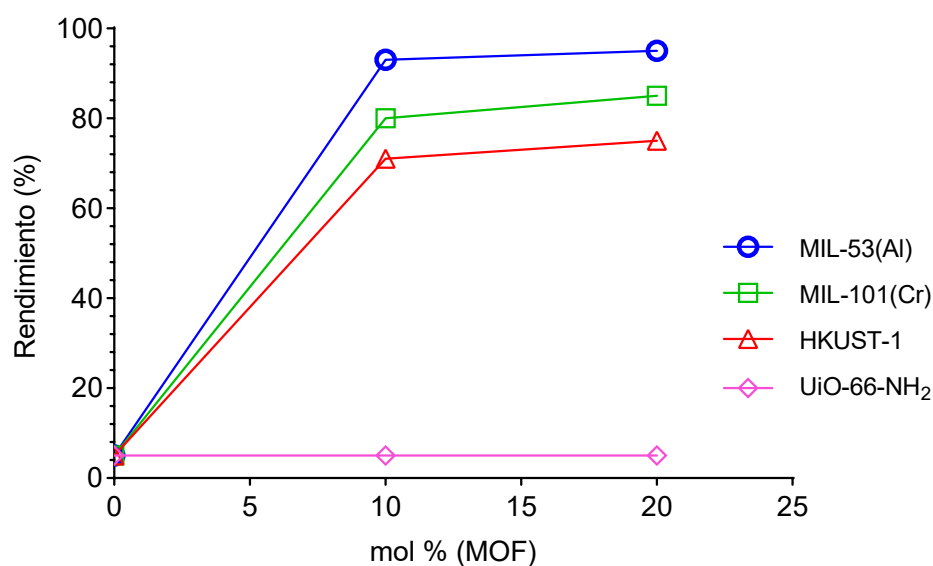
### 5.3.1 Síntesis de hidracidas a partir de aldehídos y azocompuestos

Luego de la caracterización de los MOFs, se evaluó la eficacia en la hidracidación de aldehídos bajo una variedad de condiciones. Se realizó la optimización de las condiciones de reacción con el objetivo de obtener la mejor condición para sintetizar una galería de compuestos. Basado en estudios anteriores se decide utilizar como solvente, acetato de etilo (AcOEt)<sup>116</sup> (200  $\mu$ L), temperatura ambiente (t.a.), variando la cantidad de catalizador entre 0 mol % y 20 mol %, empleando 300  $\mu$ mol de aldehído (octanal) y 200  $\mu$ mol de azocompuesto (azodicarboxilato de dibencilo), se mantuvo fijo el tiempo de reacción en 24 h y finalmente como control difusional se mantuvo una agitación constante de 250 rpm. Los resultados del estudio se muestran en la **Tabla 5-3**

**Tabla 5-3.** Evaluación del desempeño de los MOFs en la reacción de hidracidación de aldehídos.

|  |                        |       |                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------|-----------------|
| Entrada                                                                              | MOF                    | mol % | Rendimiento (%) |
| 1                                                                                    | -----                  | 0     | < 5             |
| 2                                                                                    | MIL-53(Al)             | 10    | 93              |
| 3                                                                                    | MIL-101(Cr)            | 10    | 80              |
| 4                                                                                    | HKUST-1                | 10    | 71              |
| 5                                                                                    | UiO-66-NH <sub>2</sub> | 10    | <5              |
| 6                                                                                    | MIL-53(Al)             | 20    | 95              |
| 7                                                                                    | MIL-101(Cr)            | 20    | 85              |
| 8                                                                                    | HKUST-1                | 20    | 75              |
| 9                                                                                    | UiO-66-NH <sub>2</sub> | 20    | <5              |

Los resultados de la **Tabla 5-3** se graficaron en la **Figura 5-22**. Se evidencia que utilizando MIL-53(Al) como catalizador (círculo azul) a una concentración del 10 mol % en acetato de etilo a temperatura ambiente (t.a.) durante 24 horas, este presenta un alto rendimiento del 93 %, superando con creces a las demás entradas. Al aumentar la concentración del catalizador a un 20 mol %, el rendimiento se mantiene prácticamente igual, lo que sugiere que bajo estas condiciones se alcanza la máxima conversión y un aumento en la cantidad de catalizador no tiene efecto. Esta condición es superior al resto de entradas, como se puede observar el MIL-101(Cr) (cuadrados verdes) presenta un rendimiento de 80 % con 10 mol % y su tendencia es a aumentar a medida que se incrementa la concentración de material en estas condiciones, lo que pudiera indicar que elevando su concentración o el tiempo de reacción se alcanzarían rendimientos similares al MIL-53(Al).



*Figura 5-22. Gráfica de cantidad de MOF vs rendimiento (elaboración propia).*

El MIL-101(Cr) tiene la mayor superficie específica ( $3002 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), y volumen de poros ( $1.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) lo que típicamente sugiere una alta accesibilidad, sin embargo, su desempeño no fue superior al MIL-53(Al); es posible inferir que sus CUS no resultan igual de accesibles que los del MIL-53(Al) y esto puede limitar su eficiencia en la síntesis de hidracidas. Un fenómeno similar se observa en el HKUST-1 que, bajo las mismas condiciones, también presenta un menor rendimiento, lo que sugiere que sus CUS son igualmente menos accesibles para la reacción. Por otro lado, al utilizar UiO-66-NH<sub>2</sub> (rombos violetas) no se obtienen conversiones significativas, alcanzando un

rendimiento solo de un 5 %, que es idéntico al valor de la reacción no catalizada (0 mol %). La explicación a este fenómeno puede estar dada en el grupo amino presente en su estructura, el cual exhibe la mayor constante de basicidad al comparar con materiales del tipo UiO-66,<sup>184</sup> y estos estarían compitiendo con los sitios ácidos, desfavoreciendo la reacción.

El MIL-53(Al) se destaca como el mejor catalizador para la síntesis de hidracidas, de las posibles razones que dan cuenta de este resultado se pueden señalar: (a) defectos estructurales que actúan como sitios coordinativamente insaturados, (b) poros asequibles y (c) comportamiento de “*breathing*”. Estas propiedades facilitan la adsorción y activación de reactivos, así como la eliminación de productos, resultando en un rendimiento catalítico superior. Además, el MIL-53(Al) es conocido por su efecto de “*breathing*”, donde su estructura puede expandirse y contraerse en respuesta a la adsorción de moléculas.<sup>152</sup> Este comportamiento mejora la accesibilidad a los sitios catalíticos, facilitando la interacción con los reactivos y aumentando la tasa de conversión. Este fenómeno ha sido documentado con anterioridad y se evidenció el comportamiento del efecto de “*breathing*” ayudaba en la adsorción de SO<sub>2</sub> al permitir una fácil difusión al interior de los poros,<sup>154</sup> lo que sugiere que en nuestro caso pudiera estar ocurriendo lo mismo al ayudar a la difusión dentro de los poros. Por otra parte, Ghasemzadeh y col. en 2019 reportaron que MIL-53(Al) actuaba como ácido de Lewis, ya que aumenta la tendencia de los aldehídos a aceptar electrones a través de un fuerte enlace coordinado,<sup>199</sup> lo que pudiera explicar también los rendimientos alcanzados. El resto de MOFs y catalizadores evaluados, aunque presentan buenas propiedades, excepto el UiO-66-NH<sub>2</sub>, no igualan la eficiencia del MIL-53(Al) bajo las condiciones de reacción estudiadas.

Una vez seleccionado el catalizador con el mejor desempeño, se realizó el estudio de optimización de las condiciones de reacción con la idea de obtener una biblioteca de compuestos por lo que evaluamos su eficacia bajo una variedad de condiciones, incluyendo el uso de diferentes disolventes dentro de la escala de disolventes verdes,<sup>200</sup> variando las temperaturas entre t.a. y 60 °C y tiempos de reacción que se extienden hasta un máximo de 120 horas. La elección de disolventes y condiciones tiene como objetivo optimizar la reacción hacia prácticas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente,<sup>201, 202</sup> por tal motivo se utilizó carbonato de

propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), acetato de etilo (AcOEt) y diclorometano (DCM). Un aspecto clave implica el monitoreo del progreso de la reacción a través de indicadores visuales; una transición de amarillo a blanco da cuenta del progreso de la reacción en términos cualitativos. Este cambio de color, facilitado por el color blanco inherente del MIL-53(Al), sirve como un método efectivo para determinar, al menos el avance de la reacción.

**Tabla 5-4.** Optimización de las condiciones de reacción en la hidazidación de aldehídos (elaboración propia).

$$\text{R-CHO} + \text{BnO-CO-N=N-CO-OBn} \xrightarrow[\text{Solvente, Temp., tiempo}]{\text{MIL-53 (10 mol \%)}} \text{R-CO-NH-NH-CO-R}$$

1                      2                      3

| Entrada  | Solvente     | Temp. (°C) | Tiempo (h) | Rendimiento <sup>a</sup> (%) |
|----------|--------------|------------|------------|------------------------------|
| 1        | DCM          | t.a.       | 28         | 93                           |
| 2        | AcOEt        | t.a        | 24         | 94                           |
| 3        | DMC          | t.a        | 120        | 69                           |
| 4        | PC           | t.a        | 120        | 73                           |
| 5        | DCM          | 40         | 20         | 94                           |
| <b>6</b> | <b>AcOEt</b> | <b>60</b>  | <b>10</b>  | <b>97</b>                    |
| 7        | DMC          | 60         | 48         | 78                           |
| 8        | PC           | 60         | 48         | 82                           |

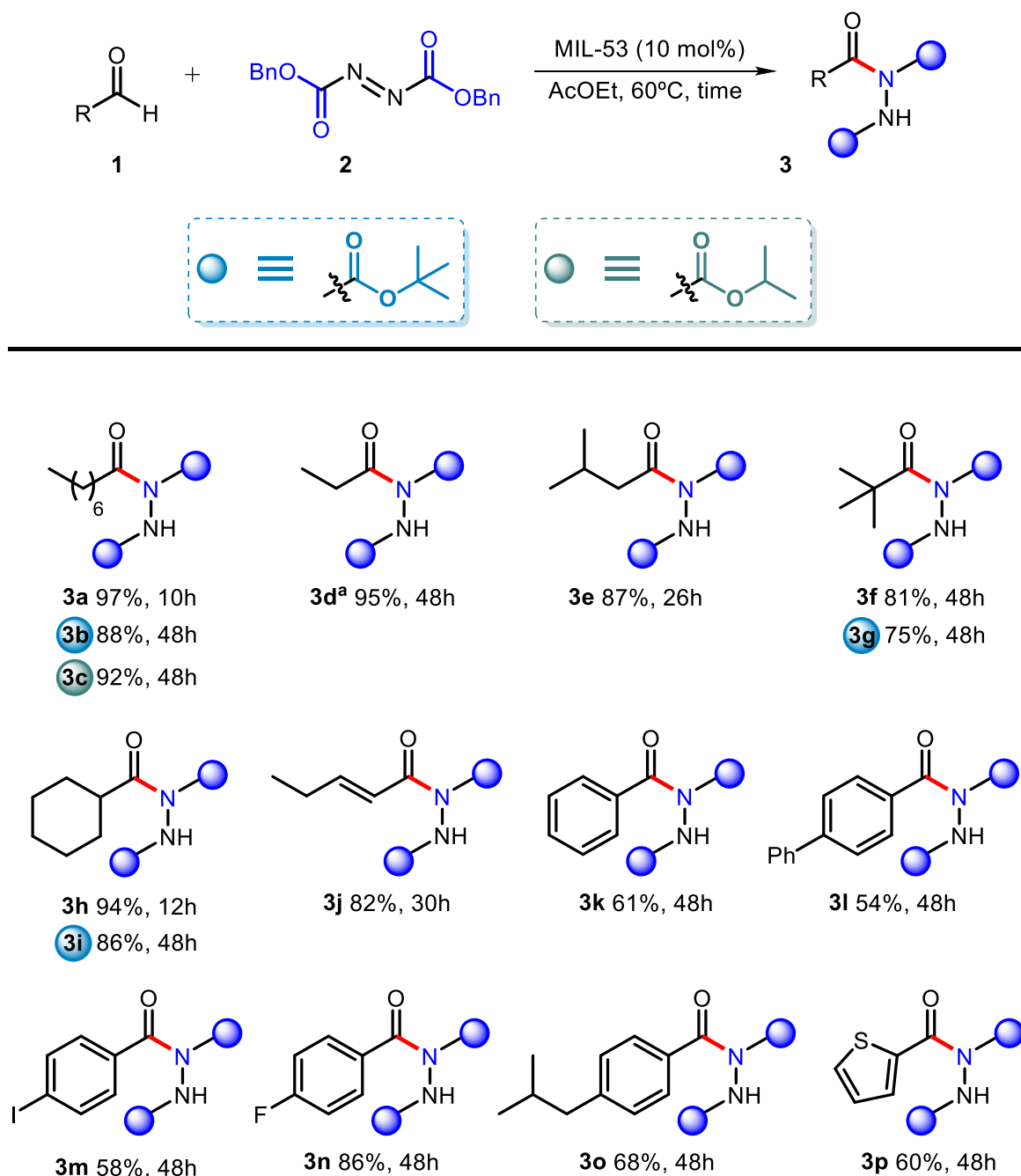
Condición de reacción: octanal (300 μmol); azodicarboxilato de dibencilo (200 μmol) en presencia del MIL-53(Al) (10 mol%) en disolventes (200 μL) a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

a. Aislado por cromatografía en columna de gel de sílice.

La **Tabla 5-4** revela que las condiciones óptimas de reacción implican el uso de acetato de etilo (AcOEt) como disolvente a 60 °C, con una concentración de catalizador del 10 mol % de MIL-53(Al), logrando un rendimiento notable del 97% en un tiempo de reacción relativamente corto de 10 horas (**entrada 6**). Este rendimiento se presenta como el más alto entre las condiciones probadas, indicando una mejora significativa en la eficiencia de la reacción a temperaturas elevadas con AcOEt. Además, el aumento de la temperatura acelera los movimientos moleculares, incrementando así la tasa de difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador y promoviendo la formación del producto. Estos resultados están en

concordancia con lo descrito por Lee and Otte en 2004,<sup>61</sup> donde presentaron la primera reacción catalizada por metales entre aldehídos y azodicarboxilatos usando acetato de Rodio como catalizador homogéneo. Realizaron optimización con hexanal y DIAD y generaron una galería con aldehídos alifáticos con rendimientos medio-bajo y algunos excelentes. Las condiciones de mejor solvente fueron: AcOEt > THF > Et<sub>2</sub>O > 1,4-dioxano > hexano > tolueno y con DCM no hubo reacción. También en 2011 Qin y col.<sup>116</sup> mientras buscaban la mejor condición de solventes que fueran respetuosos con el medioambiente, realizaron la reacción con DIAD y benzaldehído utilizando acetato de cobre (Cu(OAc)<sub>2</sub>) 10 mol % como catalizador homogéneo y determinaron que la mejor condición fue al utilizar AcOEt y el orden de solventes en mayores rendimientos fue: AcOEt>MeCN>MeOH>THF>DCM. En un esfuerzo por enfrentar los métodos anteriores con largos tiempos de reacción, Mandal y col. sugirieron el uso de nanopartículas de óxido de cobre (II) soportadas sobre sílice (CuO-np/SiO<sub>2</sub>) como catalizador heterogéneo.<sup>203</sup> En este estudio no se utilizó AcOEt como solvente y la mejor condición fue MeCN>metanol>Dioxano>THF>tolueno. Si se tiene en cuenta que en este último caso la mejor condición fue MeCN y esta se compara con las descritas por Qin y col.<sup>116</sup> es posible observar que la segunda mejor condición se obtuvo con MeCN, por lo que podemos inferir que si hubiera utilizado AcOEt los rendimientos pudieran ser iguales o superiores. Al comparar las propiedades del AcOEt y el MeCN, es posible observar que son bastante similares en cuanto a viscosidad, densidad y son apróticos, sin embargo, los momentos dipolares son totalmente distintos. Ver Tabla 9-1

Luego de determinar las condiciones óptimas, se amplió el alcance de la reacción para investigar su aplicabilidad en diversos aldehídos y azocompuestos.



*Figura 5-23. Reacción de hidracidación de aldehídos con azocompuestos (elaboración propia).*

La **Figura 5-23** muestra que el alcance de la reacción abarca una variedad de aldehídos y azocompuestos, revelando una amplia versatilidad del catalizador. Los rendimientos varían de moderados a excelentes, indicando que las condiciones de reacción (incluida la elección del aldehído, el tipo de azocompuesto, el tiempo de reacción y la temperatura) afectan significativamente el resultado. El rendimiento más



alto observado fue del 97 %, por lo que estos resultados resaltan la efectividad del MIL-53(Al) derivado de residuos en la síntesis de hidracidas a través de la hidroacilación de aldehídos; así como su contribución a la química sostenible al utilizar residuos y convertirlos en catalizadores valiosos.

### 5.3.1.1 Efecto del tipo de aldehído

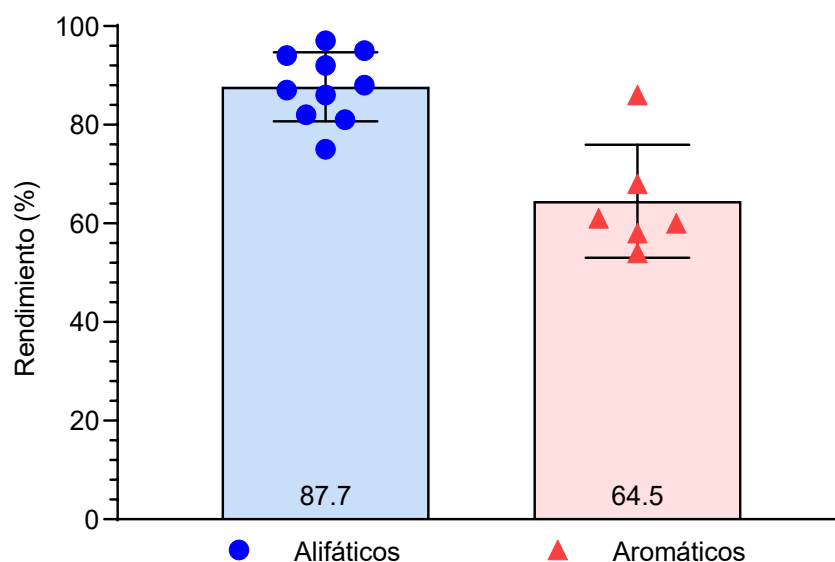


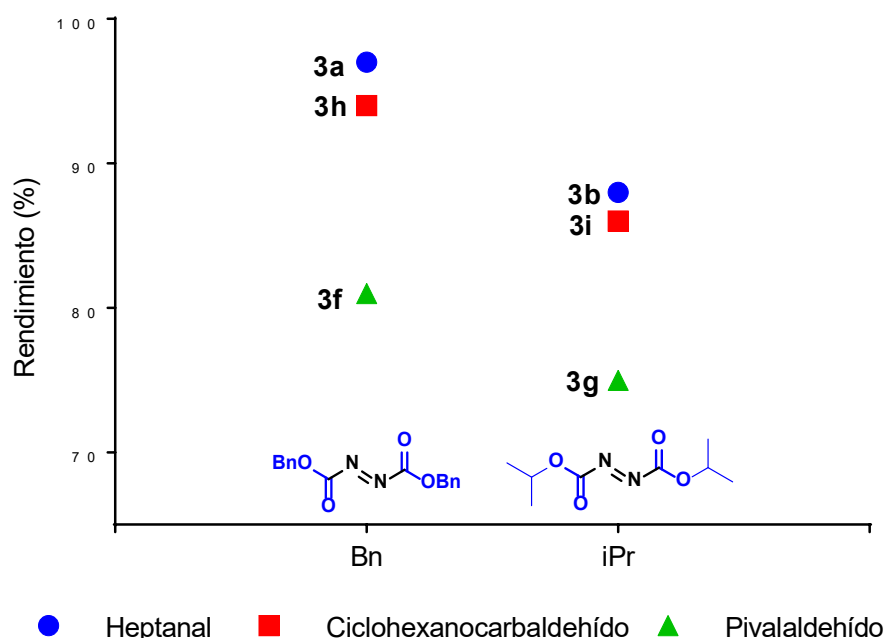
Figura 5-24. Rendimiento de aldehídos alifáticos vs aromáticos (elaboración propia).

La **Figura 5-24** muestra la media en términos de rendimientos de los aldehídos alifáticos vs los aromáticos, independientemente del azocompuesto utilizado. Los resultados varían significativamente dependiendo del aldehído utilizado y como se puede observar los alifáticos presentan un mayor rendimiento promedio y una desviación estándar (STDV) menor al comparar a los aromáticos, el cual presenta una mayor desviación estándar debido a que un rendimiento fue superior y comparable a los obtenidos por los alifáticos (compuesto **3n**). Los resultados indican que la influencia del aldehído en el rendimiento afecta de manera directa en el rendimiento. Por ejemplo, los productos **3d** (95 %, 48 h) y **3h** (94 %, 12 h) mostraron rendimientos muy altos, mientras que productos como **3l** (54 %, 48 h) y **3m** (58 %, 48 h) tuvieron rendimientos menores. Esto puede deberse a la naturaleza electrónica y estérica de los aldehídos, lo cual influye en la interacción con los sitios activos del catalizador.

Los aldehídos aromáticos tienden a dar menores rendimientos debido a la estabilización del sistema conjugado del anillo aromático. Esta estabilización reduce la reactividad del grupo carbonilo, haciéndolo menos susceptible al ataque del azocompuesto, así como la resonancia con el anillo aromático también contribuye a la deslocalización de la densidad electrónica del grupo carbonilo, disminuyendo su reactividad en la reacción. Estas observaciones son consistentes con lo reportado por Lee y col.<sup>61</sup>, quienes utilizaron acetato de rutenio como catalizador homogéneo en la hidracidación de aldehídos. En su estudio, obtuvieron un rendimiento promedio del 76 % al emplear aldehídos alifáticos, y el uso de aldehídos insaturados no afectó significativamente el rendimiento de la reacción. Además, observaron que la reacción se volvía más lenta a medida que aumentaba el número de carbonos en el aldehído del sustrato. Por otro lado, el uso de aldehídos aromáticos resultó en un rendimiento promedio del 54 %. Sin embargo, los rendimientos obtenidos en su estudio son ligeramente inferiores en comparación con los resultados de nuestro trabajo, en el cual se empleó MIL-53(Al) como catalizador heterogéneo. Esto resalta la eficacia y versatilidad del MIL-53(Al) en la hidracidación de aldehídos con azocompuestos, superando incluso la eficiencia del catalizador homogéneo utilizado en estudios previos. Por otra parte, Mandal y col.<sup>203</sup> utilizaron óxido de cobre soportado en nanopartículas de sílice como catalizador heterogéneo y lograron obtener un rendimiento promedio del 82 % al utilizar aldehídos alifáticos y un 84 % con aldehídos aromáticos, observando que los sustratos aromáticos ricos en electrones proporcionaban rendimientos entre buenos y excelentes. Al comparar estos resultados con los obtenidos en nuestro trabajo, se observa que el MIL-53(Al) como catalizador heterogéneo muestra una mayor eficiencia en la hidracidación de aldehídos alifáticos, alcanzando un rendimiento promedio del 88 %, superior al reportado por Mandal. Sin embargo, en el caso de los aldehídos aromáticos, nuestros rendimientos fueron más bajos, con un promedio del 64.5 %. Esta diferencia podría deberse a la naturaleza del catalizador y la interacción de los grupos aromáticos con los sitios activos, lo que sugiere que, aunque el MIL-53(Al) es altamente eficaz con aldehídos alifáticos, su rendimiento con aldehídos aromáticos podría estar limitado por factores que requieren una mayor investigación.

### 5.3.1.2 Efecto del tipo de azocompuesto utilizado vs aldehídos alifáticos

En las publicaciones referentes a esta reacción, como norma general se utiliza un solo azocompuesto y se varía el tipo de aldehído. En este trabajo se planteó expandir el estudio a varios azocompuestos y observar cómo influye su elección en el rendimiento. En 2010, Kanzian y col.<sup>112</sup> determinaron las electrofilicidades elevadas de azodicarboxilatos quedando de la siguiente manera Bn (-8.89) > iPr (-10.71) > tBu (-12.23) y partiendo de esta base se estudió el efecto de tres aldehídos alifáticos, heptanal (lineal), ciclohexanocarbaldehído (cíclico) y pivalaldehído (con impedimento estérico) variando los azocompuestos como se muestra en la **Figura 5-25**



**Figura 5-25.** Comparación de los rendimientos con aldehídos alifáticos y azocompuestos (elaboración propia).

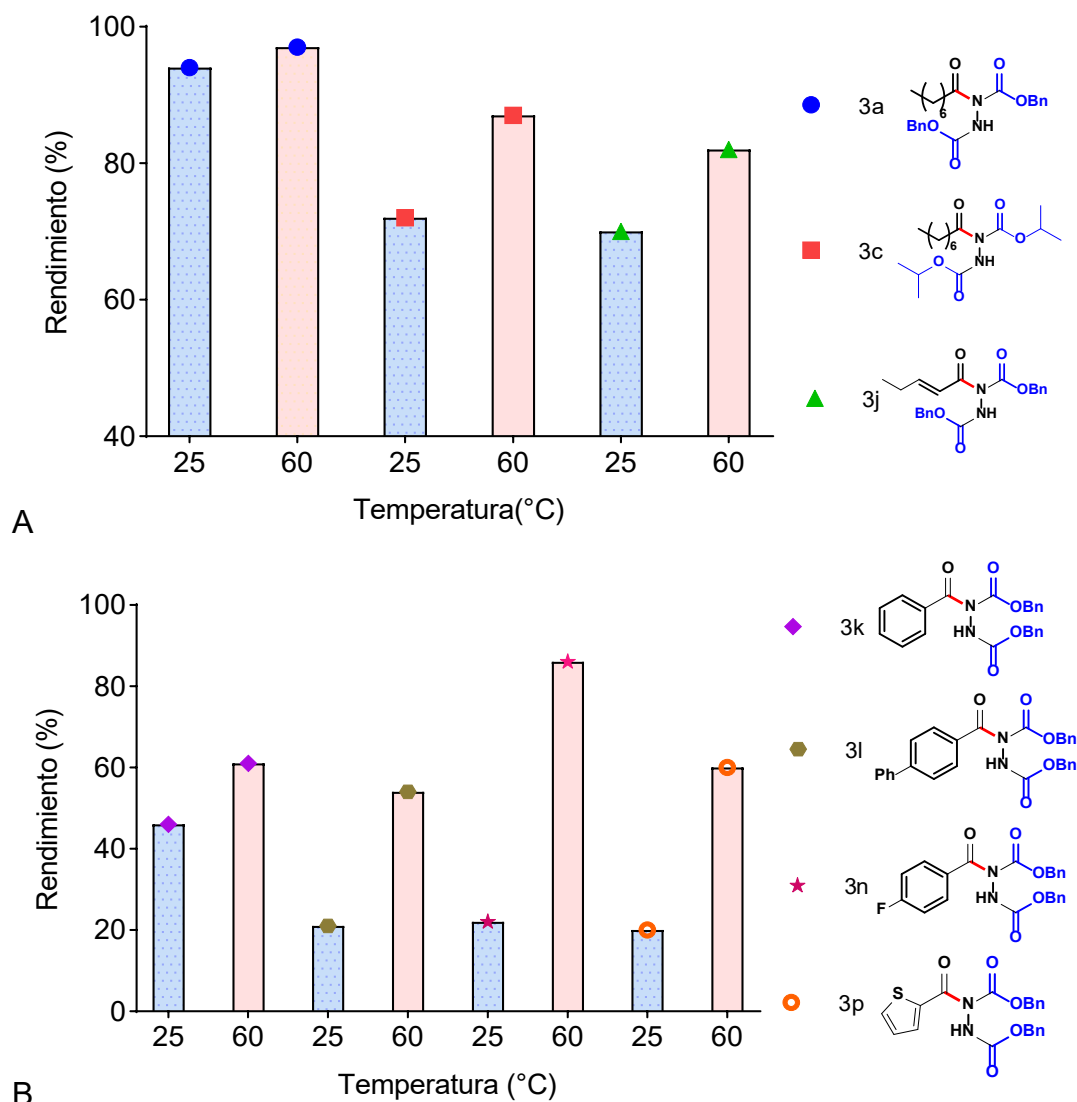
Al observar la Figura 5-25, podemos inferir, por una parte, los azocompuestos estudiados tienen diferencias significativas en los rendimientos de las reacciones. En todos los casos al utilizar el azodicarboxilato dibencilo se alcanza el mayor rendimiento. Esto sugiere que la naturaleza electrofílica del azocompuesto, influye en la eficiencia de la reacción. Por otra parte, los mayores rendimientos se alcanzan con heptanal, seguidos del ciclohexanal y finalmente con pivalaldehído. La cadena del heptanal es lineal, lo que pudiera facilitar su difusión a través de los poros del MIL-

53(Al) y por ende una mayor interacción con los sitios catalíticos. En el caso del ciclohexanocarbaldehído, aunque tiene la misma cantidad de carbonos que el heptanal, su estructura cíclica no parece haber representado un impedimento significativo, ya que se obtuvieron rendimientos altos con diferentes azocompuestos. Esto podría estar relacionado con la flexibilidad del anillo de ciclohexanocarbaldehído, que permite varias conformaciones y facilitaría la interacción con los sitios activos.<sup>204</sup> Por otro lado, el de menor rendimiento comparado a los otros aldehídos fue al utilizar pivalaldehído. Aunque este compuesto tiene menos carbonos, su grupo voluminoso podría dificultar su difusión a través de los poros del MIL-53(Al) y, por ende, limitar su interacción con los sitios catalíticos. Sin embargo, este comportamiento podría no estar exclusivamente relacionado con el impedimento estérico de los aldehídos, otros factores como la reactividad inherente de los diferentes aldehídos también podrían jugar un papel en los resultados observados, lo que sugiere la necesidad de un análisis más detallado para comprender plenamente este fenómeno.

#### **5.3.1.3 Efecto de la temperatura**

Con el objetivo de estudiar un poco más el efecto de la temperatura se decidió llevar la reacción a cabo a 25 °C empleando algunos aldehídos alifáticos y aromáticos e incluir el aldehído con heterociclo y comparar con los rendimientos de las reacciones a 60 °C.

La Figura 5-26 muestra los rendimientos a dos temperaturas (25 y 60 °C). Al analizar los datos se puede observar que hay una diferencia significativa en los rendimientos de las reacciones cuando se realiza a 60 °C comparado con 25 °C y La diferencia en rendimiento promedio es mayor para los aldehídos aromáticos (Figura 5-26 B) que para los alifáticos (Figura 5-26 A). El incremento de la temperatura a 60 °C mejora el rendimiento de la síntesis de hidracidas, especialmente en el caso de los aldehídos aromáticos. Esto se puede atribuir a varios factores, como la mayor movilidad de las moléculas reactantes y la reducción de barreras de activación.<sup>205</sup>



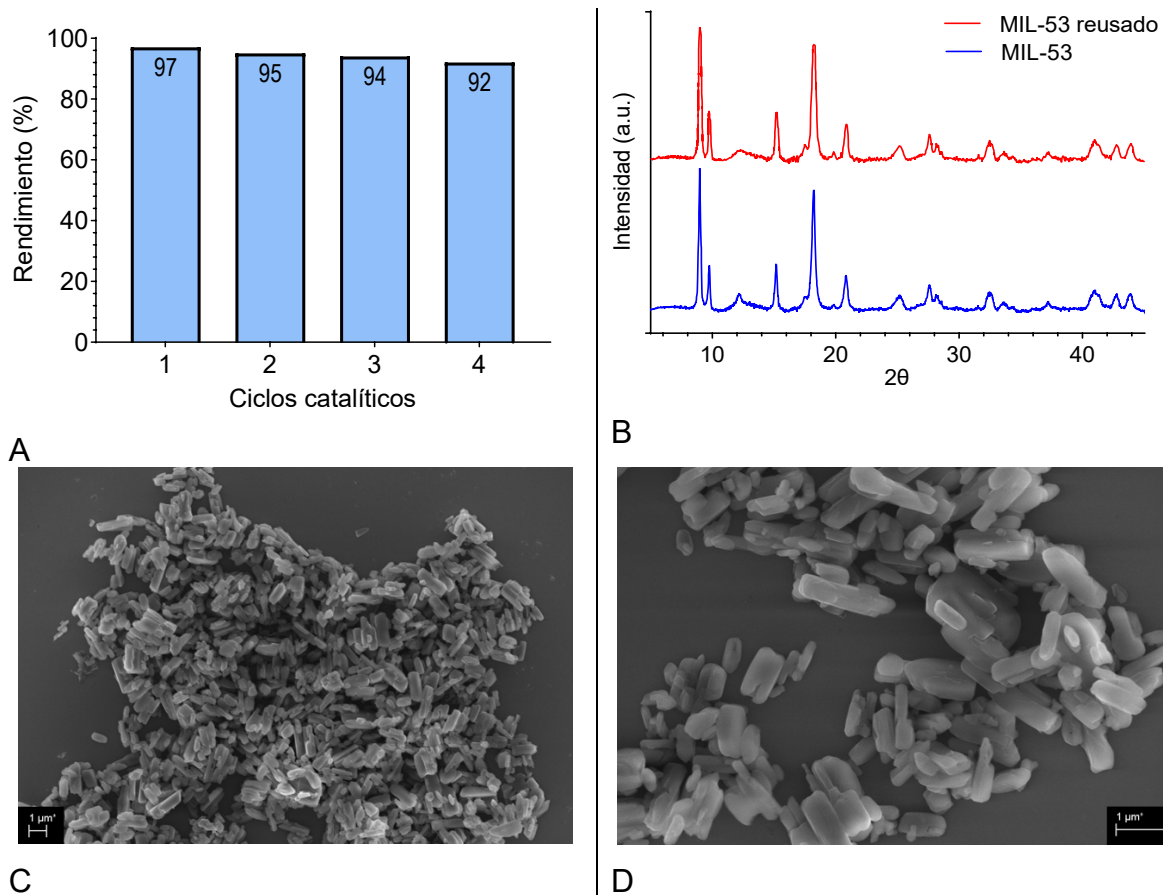
**Figura 5-26.** Efecto de la temperatura en el rendimiento de la reacción. (A) aldehídos alifáticos, (B) aldehídos aromáticos y aldehído con heterociclo (elaboración propia).

Además, los hallazgos presentados son consistentes con la literatura, donde se ha demostrado que la temperatura puede ser un parámetro crítico en la síntesis de hidracidas aumentando su rendimiento.<sup>206</sup> En contraste, los aldehídos alifáticos, no muestran una diferencia tan pronunciada, lo que sugiere que la temperatura no es el único factor determinante en su rendimiento. Estos hallazgos sugieren que, en futuros estudios, la optimización de la temperatura de reacción debería considerarse un factor clave, especialmente al trabajar con aldehídos aromáticos.

Luego de explorar el alcance, se investigó el potencial de reciclar MIL-53(Al), evaluando su rendimiento a través de múltiples ciclos (**Figura 5-27 A**). Los hallazgos iniciales indican que el catalizador puede recuperarse y reutilizarse de manera eficiente hasta cuatro ciclos mediante un proceso de centrifugación y lavado. Se observó una reducción marginal en la actividad catalítica (5%) después del cuarto ciclo, lo cual destaca la estabilidad y capacidad de reutilización del MIL-53(Al) en aplicaciones repetidas, con una pérdida mínima de actividad.

Además, las evaluaciones de PXRD posteriores a la reutilización (**Figura 5-27 B**) confirman que no existe pérdida de la estructura cristalina del MOF dado que el patrón permanece intacto a través de múltiples ciclos. Adicionalmente, el análisis de SEM realizado después del cuarto ciclo catalítico revela que el MIL-53(Al) mantiene su morfología característica en forma de varilla (**Figura 5-27 D**). Las imágenes exhiben el ensamblaje de partículas característico, los cuales al comparar con el material de partida (**Figura 5-27 C**) presentan una morfología similar. El tamaño de partícula general y la distribución de formas se mantienen consistentes con el catalizador fresco, indicando que la integridad física del MIL-53(Al) se preserva en gran medida después de su uso repetido.

Finalmente es posible señalar que se ha desarrollado un protocolo altamente eficiente para la hidracidación de aldehídos. Además, el hecho de que MIL-53(Al) haya sido obtenido por reciclaje ascendente añade un componente sostenible y ecoamigable a la reacción. Promoviendo la reutilización de desechos y la reducción de la huella ambiental. Hasta donde sabemos, este es el primer ejemplo de síntesis de hidracidación de aldehídos catalizada por un MOF (MIL-53(Al)).

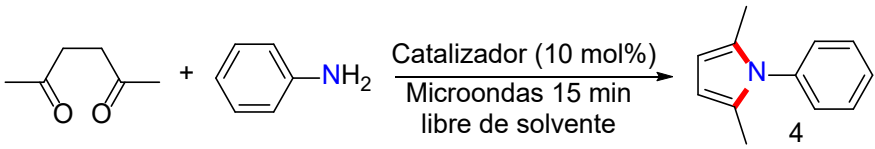


**Figura 5-27.** Caracterizaciones al material final en la síntesis hidracidas. A) rendimiento luego de 4 ciclos catalíticos, B) PXRD del MIL-53(Al) reusado (rojo) comparado con el inicial (azul), C) SEM de MIL-53(Al) inicial, D) SEM de MIL-53(Al) luego del cuarto ciclo catalítico (elaboración propia).

### 5.3.2 Síntesis de pirroles (reacción de Paal-Knorr)

Se realizó un diseño experimental para la síntesis de pirroles utilizando 2,5-hexanodiona y anilina para determinar la mejor condición de catalizador entre los MOFs sintetizados (**Tabla 5-5**), incluyendo el cloruro de aluminio extraído de las latas, el cual también ha sido probado como ácido de Lewis en la síntesis de pirroles.<sup>135</sup> Manteniendo fija la cantidad de catalizador en 10 mol % con un tiempo de reacción de 15 minutos utilizando un horno microondas con una potencia de 300 mW.

**Tabla 5-5.** Estudio de catalizadores de ácido de Lewis en la síntesis de pirroles (elaboración propia).

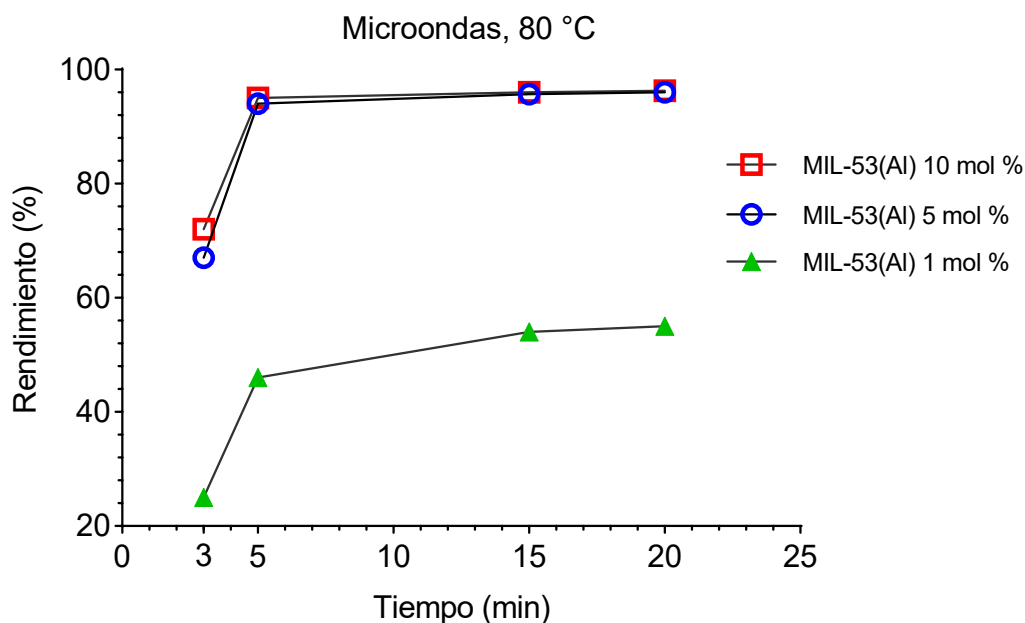
|  |                               |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Entrada                                                                            | Catalizador                   | Rendimiento (%) |
| 1                                                                                  | AlCl <sub>3</sub> (reciclado) | 83              |
| 2                                                                                  | HKUST-1                       | 85              |
| 3                                                                                  | MIL-101(Cr)                   | 89              |
| <b>4</b>                                                                           | <b>MIL-53(Al)</b>             | <b>97</b>       |
| 5                                                                                  | UiO66-NH <sub>2</sub> (Zr)    | 80              |
| 6                                                                                  | -----                         | 9               |

Nuevamente el MIL-53(Al) demostró una alta eficiencia en la reacción, alcanzando un rendimiento de 97 %, superior al de los otros catalizadores evaluados. En comparación, el MIL-101(Cr) y el HKUST-1 lograron rendimientos de 89 % y 85 %, respectivamente. Aunque estos MOFs presentan propiedades estructurales favorables, como alta superficie específica y volumen de poros, el rendimiento ligeramente menor sugiere que otros factores, como la accesibilidad y naturaleza de los sitios activos en el MIL-53(Al), podrían estar contribuyendo a su mejor desempeño en esta reacción. En cuanto al UiO-66-NH<sub>2</sub> y el AlCl<sub>3</sub> (reciclado), los rendimientos fueron de 80 % y 83 %, respectivamente, indicando una menor efectividad en



comparación con los MOFs más activos en este estudio. De acuerdo con estos resultados, se acepta que MIL-53(Al) actuó como un catalizador ácido de Lewis heterogéneo eficiente en esta reacción (Tabla 5-5, **entrada 4**).

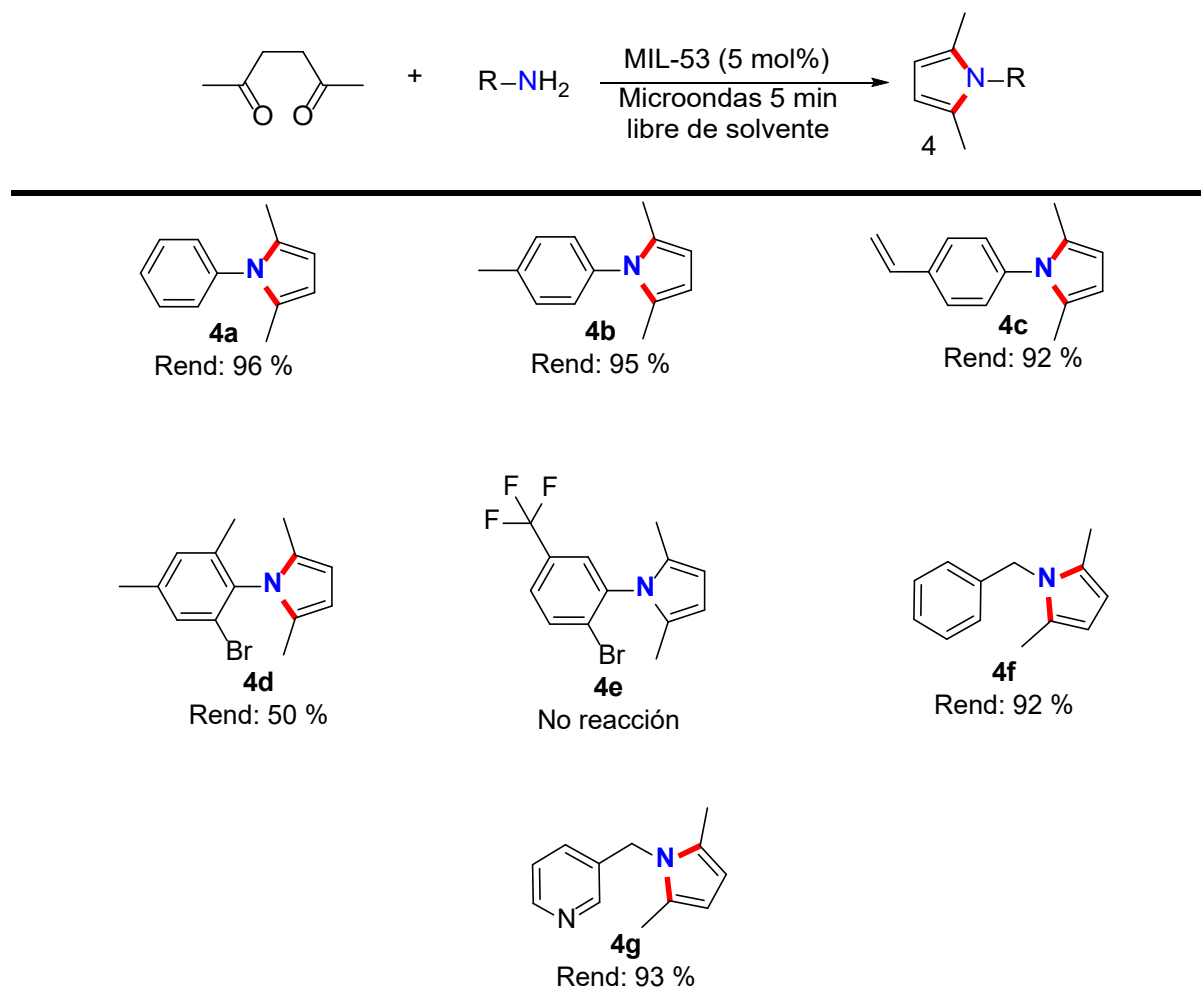
Una vez seleccionado el mejor catalizador entre los MOFs evaluados, se prosiguió en la determinación de las mejores condiciones de reacción para obtener una galería de compuestos. Por este motivo se realizó un estudio experimental variando la concentración de catalizador (1, 5 y 10 mol %) y los tiempos de reacción (3, 5, 15 y 20 minutos). Los resultados se muestran en la Figura 5-28.



**Figura 5-28.** Determinación de las condiciones de reacción con las diferentes cantidades de MIL-53(Al) (elaboración propia).

En las condiciones de reacción estudiadas, la mejor opción se obtuvo con una concentración de 5 mol % de catalizador (círculo azul). Con estas condiciones se obtuvieron resultados prácticamente iguales a los obtenidos utilizando 10 mol % (cuadrado rojo). Por otro lado, una cantidad inferior a 5 mol % presenta un rendimiento inferior (prácticamente la mitad) al mismo tiempo de reacción. En resumen, la mejor condición se logra utilizando una cantidad de MIL-53(Al) de 5 mol % con un tiempo de reacción de 5 minutos en microondas.

Una vez obtenidas las mejores condiciones, se construyó una galería de compuestos (**Figura 5-29**), utilizando diferentes anilinas e incorporando bencilamina (**4f**) y 3-picolilamina (**4g**).



**Figura 5-29.** Síntesis Paal-Knorr de pirroles, usando MIL-53(Al) como catalizador (elaboración propia).

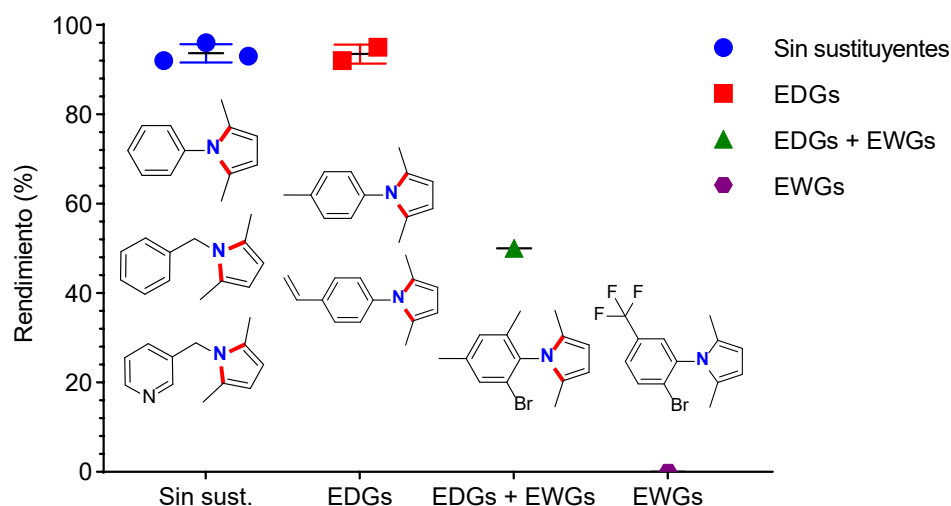
Al comparar el tiempo de reacción utilizando microondas con el descrito por Nguyen<sup>135</sup> donde su usó MIL-53(Al) comercial (5 mol %) utilizando sonicación por 15 minutos a 80 °C, se traduce en una disminución de 3 veces el tiempo de reacción con rendimientos muy similares. Por otra parte Minetto y col. en 2005 utilizó la síntesis en microondas para la obtención de pirroles, furanos y tiofenos polisustituídos en condiciones homogéneas.<sup>207</sup> En ese estudio se utilizó ácido acético como solvente/catalizador, con un tiempo de reacción de 10 min y rendimientos entre 51 y 83 %, esto es más bajo en comparación a los resultados mostrados aquí.

Adicionalmente, al comparar es posible observar un mayor rendimiento en la mitad del tiempo. En 2020, Mohsenzadeh y col. reportaron la síntesis utilizando ácidos carboxílicos (20 mol %) en etanol, a 60 °C por 30 minutos.<sup>208</sup> Lograron construir una biblioteca de compuestos con rendimientos comparables a los obtenidos en este trabajo, sin embargo, el tiempo de reacción fue 6 veces superior utilizando 4 veces más catalizador. Por último, en este trabajo la síntesis se lleva a cabo sin solvente y con un catalizador heterogéneo, por lo que se puede recuperar al finalizar la reacción, evitando pasos adicionales de purificación. De esta manera, el uso de microondas, la no utilización de solventes y la obtención de rendimientos elevados, permiten catalogar a este procedimiento como uno que responde a los principios de la química sustentable.

### 5.3.2.1 Efecto de sustituyentes

Se puede observar que la anilina sin sustituyentes (**4a**) resultó en el mayor rendimiento (96 %), lo que pudiera sugerir que la ausencia de sustituyentes facilitaría una vía de reacción más sencilla y eficiente. Las reacciones que utilizaron bencilamina (**4f**) y 3-picolilamina (**4g**), sin sustituyentes, también resultaron en rendimientos elevados de 92 y 93 % respectivamente (Figura 5-29).

Los sustituyentes como metilo (-CH<sub>3</sub>) y vinilo (-CH=CH<sub>2</sub>) son grupos dadores de electrones<sup>209</sup> (EDGs, del inglés “*electron-donating groups*”) que aumentan la densidad de electrones en el anillo de anilina, mejorando su nucleofilia y dando en principio, altos rendimientos. Sin embargo, se puede observar que los compuestos (**4b**) y (**4c**) presentan rendimientos de 95 y 92 % respectivamente, lo cual es muy similar a los compuestos que no tienen EDGs (**4a**, **4f** y **4g**), con una diferencia marginal de 4 % entre el de mayor y menor rendimiento (**Figura 5-30** rojo y azul). La utilización de EDGs no proporciona una mejora adicional. Esto podría deberse a que la anilina (y las aminas utilizadas) sin sustituyentes ya poseen suficiente nucleofilia para reaccionar eficientemente con el compuesto dicarbonílico. Este fenómeno concuerda con lo descrito por Mohsenzadeh y col. que reportó que el uso de EDGs no mejoraban el rendimiento de las reacciones.<sup>208</sup>

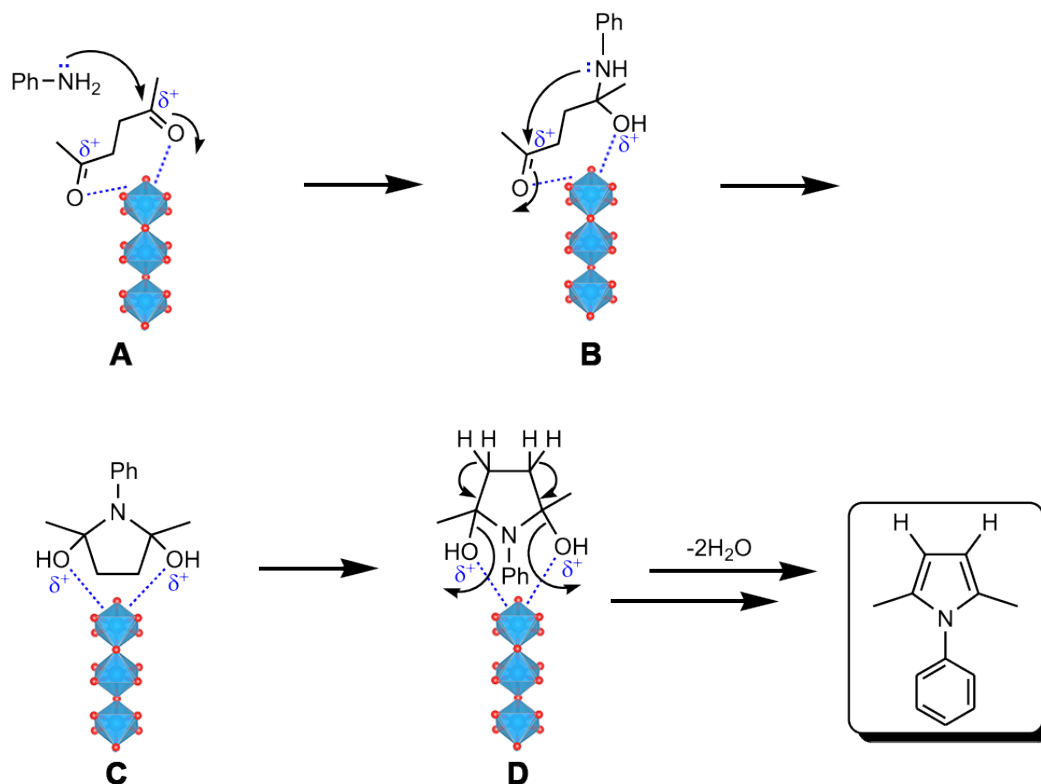


**Figura 5-30.** Comparación entre los pirroles sintetizados (elaboración propia).

Los sustituyentes como bromo (Br) y trifluorometilo (CF<sub>3</sub>) son grupos sustractores de densidad electrónica (EWGs, del inglés “*electron-withdrawing groups*”) que disminuyen la densidad electrónica en el anillo de anilina, lo que a su vez reduce su reactividad y conduce a rendimientos menores o nulos. La fuerte naturaleza EWGs de los grupos CF<sub>3</sub> (**4e**) en la posición *meta* y el Br en *orto* provoca una caída completa en el rendimiento de la reacción (**Figura 5-30** violeta). Por otra parte, la utilización de 2-bromo-4,6-dimetilanilina (**4d**) dio como resultado un rendimiento de un 50 % (**Figura 5-30** verde). Aunque el bromo es un grupo sustractor de electrones que podría desactivar el anillo de anilina y disminuir la nucleofilia del nitrógeno, este efecto es probablemente secundario en comparación con el impedimento estérico generado por la posición que ocupa, dado que los grupos metilo son dadores de electrones y la deslocalización del par de electrones del nitrógeno en el anillo aromático no debería reducir tanto la nucleofilia del nitrógeno. Por lo tanto, el factor que está determinando el bajo rendimiento es el impedimento estérico causado por el bromo, que dificulta el acceso al sitio reactivo y, en consecuencia, disminuye el rendimiento. Este comportamiento se ha evidenciado por otros autores, por ejemplo, Mohsenzadeh reportó la síntesis utilizando *para*-bromo anilina con rendimiento de 98 % y observó que los efectos estéricos dominan la velocidad de reacción.<sup>208</sup> Zhang y col.<sup>210</sup> observaron que al utilizar *para*-bromo anilina se logró un rendimiento del 90 %, mientras que para la *orto*-bromo anilina solo se logró un 60 %; además observaron que al parecer también pudiera influir el tamaño del átomo. Aghapoor y col.,<sup>133</sup>

utilizaron metilanilina y reportaron una disminución del rendimiento a medida que variaban la posición: *para*-metil anilina, 81 % > *meta*-metil anilina, 73 % > *orto*-metil anilina, 46 %. Estos hallazgos nos permiten evidenciar que el factor dominante es el estérico.

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, se propone un mecanismo de reacción mostrado en la **Figura 5-31**, recogiendo lo reportado en bibliografía.<sup>133, 135, 211</sup>

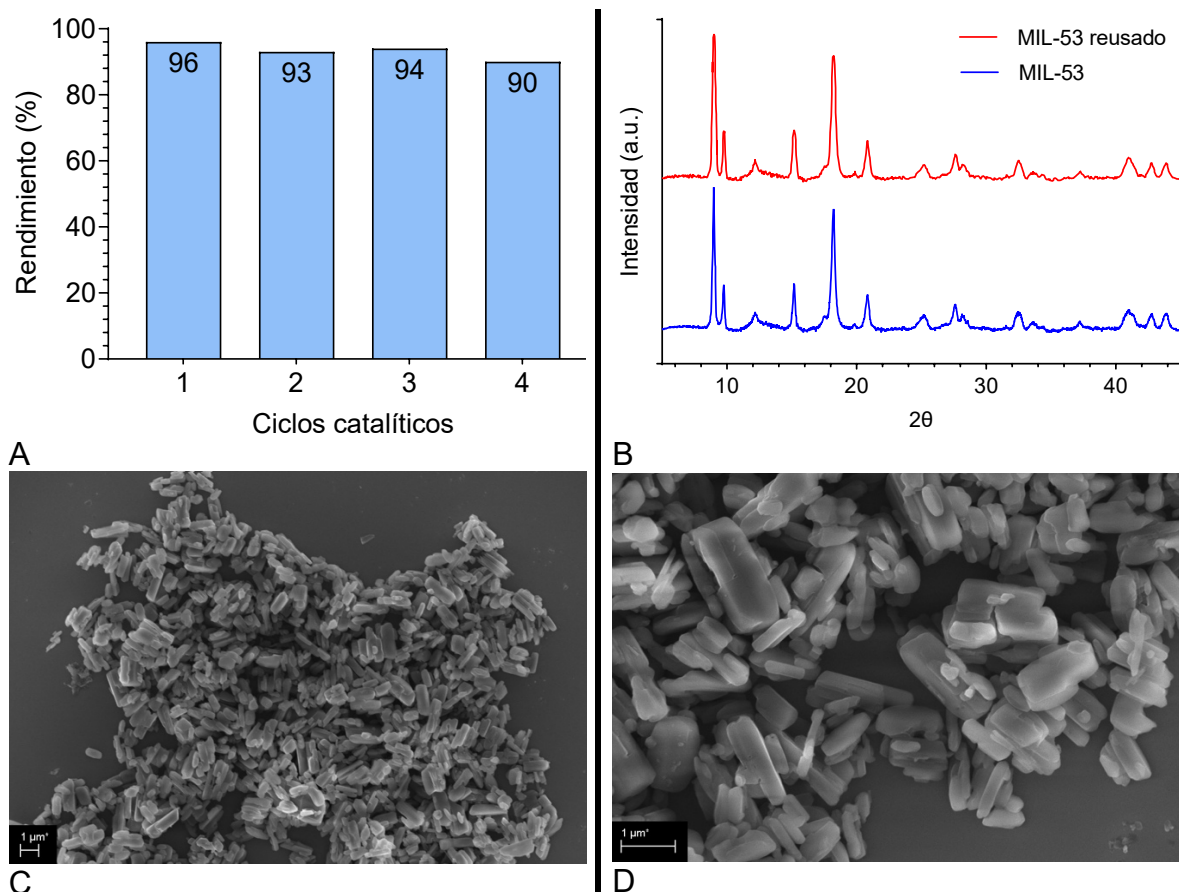


**Figura 5-31. Mecanismo de reacción (imagen modificada).**<sup>133, 135, 211</sup>

Los sitios de ácido de Lewis de aluminio interactúan con los grupos carbonilo de la 1,4-dicetona para formar los carbonilos activados (A). Seguidamente, el ataque nucleofílico de la amina primaria a los carbonilos activados en el complejo produce los intermedios B y C. Finalmente, el desprendimiento del aluminio y la subsiguiente deshidratación con la pérdida de dos moléculas de agua (intermedio D) conduce a la formación del anillo pirrol.

Una vez conocidas las mejores condiciones de conversión, se estudió el reciclaje del catalizador en varios ciclos, enfocándonos en el rendimiento de la reacción en cada

ciclo. También se analizó la estructura cristalina del catalizador reutilizado por difracción en rayos-X de polvo y microscopía de barrido electrónico.



**Figura 5-32.** Caracterizaciones al material final en la síntesis de pirroles. A) rendimiento luego de 4 ciclos catalíticos, B) PXRD del MIL-53(Al) reusado (rojo) comparado con el inicial (azul), C) SEM de MIL-53(Al) inicial, D) SEM de MIL-53(Al) luego del cuarto ciclo catalítico.

Los resultados mostrados en la Figura 5-32(A) dan cuenta que el catalizador puede reutilizarse de manera eficiente hasta 4 ciclos con un decaimiento marginal de un 6% en el rendimiento. El análisis de PXRD del catalizador reusado (rojo) comparado con el sintetizado (azul) Figura 5-32(B) confirmó que la estructura cristalina del MOF se mantuvo invariable hasta el cuarto ciclo de reacción. Finalmente, el análisis SEM realizado después del cuarto ciclo de catálisis revela que el MIL-53(Al) mantiene su morfología característica en forma de varilla Figura 5-32(D) al ser comparado al inicial Figura 5-32(C).

En el presente trabajo, se ha demostrado que el MIL-53(Al) es un catalizador heterogéneo altamente efectivo y versátil para la síntesis de pirroles a partir de 1,4-dicetonas y aminas primarias, utilizando microondas y en ausencia de solvente. Estas condiciones de reacción óptimas permitieron reducir significativamente el tiempo de reacción a solo 5 minutos sin sacrificar el rendimiento, evidenciando no solo la alta eficiencia energética del proceso, sino también el potencial del MIL-53(Al) para ser empleado en síntesis más sostenibles y escalables. La robustez y eficiencia del MIL-53(Al) bajo estas condiciones amigables con el medio ambiente lo posicionan como un candidato prometedor para aplicaciones industriales, y abren la puerta a futuros estudios que exploren otros tipos de dicetonas y aminas, así como la optimización adicional de las condiciones de reacción para ampliar el alcance y la aplicabilidad de este sistema catalítico.

## 6 Conclusiones

Enfocados en los Principios de la Química Verde y la Sustentabilidad, la presente investigación se centró en el uso de *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) como catalizadores heterogéneos en reacciones de importancia sintética, específicamente la formación de hidracidas y la síntesis de pirroles. Los resultados obtenidos han demostrado la eficacia y sustentabilidad de estos materiales, en particular del MIL-53(Al) obtenido por reciclaje ascendente, en aplicaciones catalíticas, destacando varios aspectos clave relacionados con la química verde y la sustentabilidad.

### **Eficacia de los MOFs como Catalizadores Heterogéneos:**

Se comprobó que los MOFs MIL-101(Cr), HKUST-1 y MIL-53(Al) son catalizadores eficaces para las reacciones de hidrazidación de aldehídos y la síntesis de pirroles, excepto el UiO-66-NH<sub>2</sub> que no mostró actividad en la reacción de hidrazidación de aldehídos. Esto último permite inferir que los CUS podrían estar jugando un papel relevante en el mecanismo catalítico ya que UiO-66-NH<sub>2</sub> es el único de los MOFs ensayados que no posee esta característica. Estos MOFs mostraron alta actividad y selectividad, confirmando la hipótesis planteada. Entre los MOFs estudiados, el MIL-53(Al), obtenido mediante un proceso de reciclado ascendente (*up-cycling*), destacó por su excelente desempeño catalítico.

### **Sustentabilidad y Reutilización de Catalizadores:**

Los datos de esta investigación subrayan la importancia de la sustentabilidad en la síntesis de materiales catalíticos. MIL-53(Al) fue sintetizado a partir de desechos, lo que no solo reduce el impacto ambiental, sino que también promueve la economía circular. Unido a esto, el MOF demostró ser reutilizable, manteniendo su actividad catalítica a lo largo de cinco ciclos de reacción. Esto es un aspecto fundamental de la química verde, ya que minimiza la generación de residuos y reduce la necesidad de materiales nuevos.

### **Optimización de Condiciones de Reacción:**

Se optimizaron las condiciones de reacción para la formación de hidracidas y la síntesis de pirroles, evaluando diferentes solventes, temperaturas y tiempos de



reacción. Se demostró que el uso de solventes menos nocivos y condiciones de reacción suaves son efectivos, alineándose con los principios de la química verde.

El uso de acetato de etilo como solvente en la síntesis de hidracidas con MIL-53(Al) no solo resultó en altos rendimientos (superiores al 95 %), sino que también representa una opción segura y ambientalmente amigable en comparación con otros solventes orgánicos más agresivos. En el caso de la síntesis de pirroles no se utilizó solvente, fortaleciendo este apartado. Los resultados obtenidos fueron cotejados con estudios previos, confirmando que los MOFs, y en particular el MIL-53(Al), son superiores en términos de eficiencia catalítica y sustentabilidad. La literatura apoya la observación de que los MOFs con sitios de coordinación insaturados son especialmente efectivos en facilitar reacciones orgánicas complejas.

### **Relevancia de los Objetivos Específicos:**

La síntesis de MOFs con CUS permitió explorar nuevas reactividades y aplicaciones en catálisis, demostrando su potencial en procesos industriales y de laboratorio.

Los muy buenos rendimientos obtenidos con MIL-53(Al) en la formación de hidracidas resaltan la importancia de la elección del MOF y las condiciones de reacción para optimizar la eficiencia del proceso. La capacidad de los MOFs para facilitar la síntesis de pirroles mediante reacciones de Paal-Knorr se validó, subrayando su versatilidad y eficacia como catalizadores en reacciones de formación de enlaces C-N. La estabilidad y reusabilidad de MIL-53(Al) sintetizado se confirmó, mostrando que este material puede ser usados repetidamente sin pérdida significativa de actividad, un aspecto crucial para su aplicación práctica y sostenible.

Estas conclusiones no solo subrayan la importancia de los MOFs en la catálisis heterogénea, sino que también destacan la relevancia de la química verde y la sustentabilidad en el desarrollo de nuevos materiales y procesos catalíticos. Este MOF no solo mostró una excelente actividad catalítica en la formación de hidracidas y en la síntesis de pirroles, sino que también mantuvo su eficiencia a través de varios ciclos de uso, lo que evidencia su robustez y viabilidad económica y ambiental estableciendo de esta manera un precedente importante para la integración de principios de sustentabilidad en la química sintética.

## 7 Glosario, Abreviaturas y símbolos

|                           |                                                                            |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $\lambda$                 | Longitud de onda                                                           |
| AcOEt                     | Acetato de etilo                                                           |
| a.u.                      | Unidades arbitrarias                                                       |
| BDC                       | Ácido tereftálico                                                          |
| BET                       | Brunauer-Emmet-Teller                                                      |
| BJH                       | Barrett-Joyner-Halenda                                                     |
| [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] | 1-butil-3-metil-1 <i>H</i> -imidazol-3- bis((trifluorometil)sulfonil)amida |
| BPY                       | 4,4'-bipiridina                                                            |
| BTC                       | Ácido trimésico, 1,3,5-bencenotricarboxílico                               |
| CDCl <sub>3</sub>         | Cloroformo deuterado                                                       |
| CF <sub>3</sub>           | Trifluorometilo                                                            |
| CP                        | Polímero de coordinación                                                   |
| CUS                       | Sitios de coordinación insaturados                                         |
| Da                        | Dalton                                                                     |
| DCM                       | Diclorometano                                                              |
| Dp                        | Diámetro de poros                                                          |
| DMC                       | Carbonato de dimetilo                                                      |
| DMF                       | N,N'-dimetilformamida                                                      |
| DMSO-d <sub>6</sub>       | Dimetilsulfóxido deuterado                                                 |
| EDGs                      | Grupos dadores de electrones                                               |
| EWGs                      | grupos sustractores de electrones                                          |
| Et <sub>2</sub> O         | Éter etílico                                                               |
| eV                        | Electrón voltio                                                            |
| fes                       | Red de Franckeite (cuadrados y octágonos)                                  |
| FTIR                      | Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier                      |
| hcb                       | Red panal de abejas                                                        |
| HKUST                     | <i>"Hong Kong University of Science and Technology"</i>                    |
| HMIm                      | Metil imidazol                                                             |
| IRMOF                     | <i>"Isorecticular Metal-Organic Framework"</i>                             |
| kgd                       | Red de Kagome (triángulos y hexágonos)                                     |

|                           |                                                         |
|---------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>MeCN</b>               | Acetonitrilo                                            |
| <b>MIL</b>                | <i>“Matériaux Institut Lavoisier”</i>                   |
| <b>MOF</b>                | <i>“Metal-Organic Framework”</i>                        |
| <b>MS(ESI)</b>            | Espectrometría de Masas con Ionización por Electrospray |
| <b>NH<sub>2</sub>-BDC</b> | Ácido amino tereftálico                                 |
| <b>PC</b>                 | Carbonato de propileno                                  |
| <b>PCN</b>                | Red de Coordinación Porosa                              |
| <b>PDA</b>                | Detector de arreglo de diodos                           |
| <b>PET</b>                | Tereftalato de polietileno                              |
| <b>pcu</b>                | Red cúbica primitiva                                    |
| <b>PXRD</b>               | Difracción de rayos X de polvo                          |
| <b>RMN</b>                | Resonancia Magnética Nuclear                            |
| <b>Seg.</b>               | Segundos                                                |
| <b>SEM</b>                | Microscopía Electrónica de Barrido                      |
| <b>SBU</b>                | Unidades de Construcción Secundarias                    |
| <b>S<sub>BET</sub></b>    | Superficie específica por método BET                    |
| <b>STDV</b>               | Desviación estándar                                     |
| <b>sql</b>                | Red cuadrada                                            |
| <b>t.a.</b>               | Temperatura ambiente                                    |
| <b>tbo</b>                | Red boracita torcida                                    |
| <b>Td</b>                 | Temperatura de descomposición                           |
| <b>TFA</b>                | Ácido trifluoroacético                                  |
| <b>TGA</b>                | Análisis termogravimétrico, termogravimetría            |
| <b>THF</b>                | Tetrahidrofurano                                        |
| <b>TLC</b>                | Cromatografía en capa fina                              |
| <b>TMS</b>                | Tetrametilsilano                                        |
| <b>UPC-2</b>              | Cromatografía de Convergencia de Ultra Rendimiento      |
| <b>V</b>                  | Voltio                                                  |
| <b>Vp</b>                 | Volumen de poros                                        |

## 8 Bibliografía

1. Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R., *Coordination polymers: design, analysis and application*. Royal Society of Chemistry: 2008.
2. Bueno, P. R.; Ferreira, F. F.; Giménez-Romero, D.; Oliveira Setti, G.; Faria, R. C.; Gabrielli, C.; Perrot, H.; Garcia-Jareño, J. J.; Vicente, F., Synchrotron structural characterization of electrochemically synthesized hexacyanoferrates containing K<sup>+</sup>: A revisited analysis of electrochemical redox. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (34), 13264-13271.
3. Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1893**, *3* (1), 267-330.
4. Bailar Jr, J., Coordination polymers. *Prep. Inorg. React* **1964**, *1* (1).
5. Hoskins, B. F.; Robson, R., Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (15), 5962-5964.
6. Hoskins, B. F.; Robson, R., Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][CuI ZnII (CN)<sub>4</sub>] and CuI [4, 4', 4'', 4'''-tetracyanotetraphenylmethane] BF<sub>4</sub>. xC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (4), 1546-1554.
7. Morsali, A.; Hashemi, L., *Main Group Metal Coordination Polymers: Structures and Nanostructures*. John Wiley & Sons: 2017.
8. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J., Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (8), 1715-1724.
9. Zhao, J.; Yuan, J.; Fang, Z.; Huang, S.; Chen, Z.; Qiu, F.; Lu, C.; Zhu, J.; Zhuang, X., One-dimensional coordination polymers based on metal-nitrogen linkages. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *471*, 214735.
10. Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Mitina, T. G.; Blatov, V. A., Entangled two-dimensional coordination networks: a general survey. *Chemical reviews* **2014**, *114* (15), 7557-7580.
11. Pal, S.; Maiti, S.; Nayek, H. P., A three-dimensional (3D) manganese (II) coordination polymer: Synthesis, structure and catalytic activities. *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, *32* (9), e4447.
12. Biradha, K.; Goswami, A.; Moi, R., Coordination polymers as heterogeneous catalysts in hydrogen evolution and oxygen evolution reactions. *Chemical Communications* **2020**, *56* (74), 10824-10842.
13. O'Keeffe, M., Three-periodic nets and tilings: regular and related infinite polyhedra. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **2008**, *64* (3), 425-429.
14. Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Three-periodic nets and tilings: edge-transitive binodal structures. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **2006**, *62* (5), 350-355.
15. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469-472.
16. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub> (TMA) <sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O) <sub>3</sub>] n. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148-1150.

17. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444.
18. Freund, R.; Zaremba, O.; Arnauts, G.; Ameloot, R.; Skorupskii, G.; Dincă, M.; Bavykina, A.; Gascon, J.; Ejsmont, A.; Goscianska, J., The current status of MOF and COF applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (45), 23975-24001.
19. Robson, R.; Abrahams, B. F.; Batten, S. R.; Gable, R. W.; Hoskins, B. F.; Liu, J., Crystal engineering of novel materials composed of infinite two-and three-dimensional frameworks. ACS Publications: 1992.
20. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378* (6558), 703-706.
21. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1257-1283.
22. Zhang, J.; Chen, J.; Peng, S.; Peng, S.; Zhang, Z.; Tong, Y.; Miller, P. W.; Yan, X.-P., Emerging porous materials in confined spaces: from chromatographic applications to flow chemistry. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (9), 2566-2595.
23. Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to metal-organic frameworks. ACS Publications: 2012; Vol. 112, pp 673-674.
24. Huang, X. C.; Lin, Y. Y.; Zhang, J. P.; Chen, X. M., Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc (II) imidazoles with unusual zeolitic topologies. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (10), 1557-1559.
25. Kökçam-Demir, Ü.; Goldman, A.; Esrafil, L.; Gharib, M.; Morsali, A.; Weingart, O.; Janiak, C., Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal-organic frameworks: design and applications. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (9), 2751-2798.
26. Paz, F. A. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M.; Tome, J. P.; Cavaleiro, J. A.; Rocha, J., Ligand design for functional metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (3), 1088-1110.
27. Ding, M.; Cai, X.; Jiang, H.-L., Improving MOF stability: approaches and applications. *Chemical Science* **2019**, *10* (44), 10209-10230.
28. Robin, A. Y.; Fromm, K. M., Coordination polymer networks with O-and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250* (15-16), 2127-2157.
29. Kitagawa, S.; Noro, S., Coordination polymers: Infinite systems. *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2003**, 231-261.
30. Gu, J.; Wen, M.; Liang, X.; Shi, Z.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M., Multifunctional aromatic carboxylic acids as versatile building blocks for hydrothermal design of coordination polymers. *Crystals* **2018**, *8* (2), 83.
31. Lv, X.-L.; Yuan, S.; Xie, L.-H.; Darke, H. F.; Chen, Y.; He, T.; Dong, C.; Wang, B.; Zhang, Y.-Z.; Li, J.-R., Ligand rigidification for enhancing the stability of metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (26), 10283-10293.
32. Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A. W.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Hill, M. R., New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3453-3480.
33. Férey, G., Some suggested perspectives for multifunctional hybrid porous solids. *Dalton Transactions* **2009**, (23), 4400-4415.
34. Fan, W.; Wang, X.; Zhang, X.; Liu, X.; Wang, Y.; Kang, Z.; Dai, F.; Xu, B.; Wang, R.; Sun, D., Fine-tuning the pore environment of the microporous Cu-MOF for high propylene storage and efficient separation of light hydrocarbons. *ACS central science* **2019**, *5* (7), 1261-1268.
35. Lin, R.-B.; Li, L.; Zhou, H.-L.; Wu, H.; He, C.; Li, S.; Krishna, R.; Li, J.; Zhou, W.; Chen, B., Molecular sieving of ethylene from ethane using a rigid metal-organic framework. *Nature materials* **2018**, *17* (12), 1128-1133.

36. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R., Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 724-781.
37. Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C., Metal–organic frameworks for separations. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 869-932.
38. Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Ferey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., Metal–organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 1232-1268.
39. Karimi Alavijeh, R.; Akhbari, K., Biocompatible MIL-101 (Fe) as a smart carrier with high loading potential and sustained release of curcumin. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (6), 3570-3578.
40. Wang, L.; Han, Y.; Feng, X.; Zhou, J.; Qi, P.; Wang, B., Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *307*, 361-381.
41. Hu, J.; Liu, Y.; Liu, J.; Gu, C.; Wu, D., High CO<sub>2</sub> adsorption capacities in UiO type MOFs comprising heterocyclic ligand. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *256*, 25-31.
42. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1477-1504.
43. Gonçalves, J. M.; Martins, P. R.; Rocha, D. P.; Matias, T. A.; Juliao, M. S.; Munoz, R. A.; Angnes, L., Recent trends and perspectives in electrochemical sensors based on MOF-derived materials. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9* (28), 8718-8745.
44. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 1105-1125.
45. Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabres i Xamena, F. X., Metal organic framework catalysis: quo vadis? *Acs Catalysis* **2014**, *4* (2), 361-378.
46. Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C., Metal–organic frameworks: opportunities for catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (41), 7502-7513.
47. Corma, A.; Garcia, H.; Llabrés i Xamena, F., Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical reviews* **2010**, *110* (8), 4606-4655.
48. Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K., Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4, 4'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (3), 1151-1152.
49. Gangu, K. K.; Jonnalagadda, S. B., A review on metal-organic frameworks as congenial heterogeneous catalysts for potential organic transformations. *Frontiers in Chemistry* **2021**, *9*, 747615.
50. Chughtai, A. H.; Ahmad, N.; Younus, H. A.; Laypkov, A.; Verpoort, F., Metal–organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (19), 6804-6849.
51. Wang, Q.; Astruc, D., State of the art and prospects in metal–organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis. *Chemical reviews* **2019**, *120* (2), 1438-1511.
52. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423* (6941), 705-714.
53. Griffiths, A.; Boyall, S. L.; Müller, P.; Harrington, J. P.; Sobolewska, A. M.; Reynolds, W. R.; Bourne, R. A.; Wu, K.; Collins, S. M.; Muldowney, M., MOF-based heterogeneous catalysis in continuous flow via incorporation onto polymer-based spherical activated carbon supports. *Nanoscale* **2023**, *15* (44), 17910-17921.
54. Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y., Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 6011-6061.

55. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (42), 13850-13851.
56. Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y., Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers. *Microporous and mesoporous materials* **2003**, *58* (2), 105-114.
57. Corma, A.; García, H.; Moussaif, A.; Sabater, M. J.; Zniher, R.; Redouane, A., Chiral copper (II) bisoxazoline covalently anchored to silica and mesoporous MCM-41 as a heterogeneous catalyst for the enantioselective Friedel–Crafts hydroxyalkylation. *Chemical communications* **2002**, (10), 1058-1059.
58. Küsgens, P.; Zgaverdea, A.; Fritz, H. G.; Siegle, S.; Kaskel, S., Metal-organic frameworks in monolithic structures. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (9), 2476-2479.
59. García-García, P.; Müller, M.; Corma, A., MOF catalysis in relation to their homogeneous counterparts and conventional solid catalysts. *Chemical Science* **2014**, *5* (8), 2979-3007.
60. Younus, H. A.; Ahmad, N.; Su, W.; Verpoort, F., Ruthenium pincer complexes: Ligand design and complex synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *276*, 112-152.
61. Lee, D.; Otte, R. D., Transition-Metal-Catalyzed Aldehydic C–H Activation by Azodicarboxylates. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (10), 3569-3571.
62. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1450-1459.
63. Pascanu, V.; González Miera, G.; Inge, A. K.; Martín-Matute, B. n., Metal–organic frameworks as catalysts for organic synthesis: A critical perspective. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (18), 7223-7234.
64. Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K., Homochiral metal–organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 1196-1231.
65. Terret, J., Metal Organic frameworks: Applications in Heterogeneous Catalysis. **2013**.
66. Gedrich, K.; Heitbaum, M.; Notzon, A.; Senkovska, I.; Fröhlich, R.; Getzschmann, J.; Mueller, U.; Glorius, F.; Kaskel, S., A family of chiral metal–organic frameworks. *Chemistry–A European Journal* **2011**, *17* (7), 2099-2106.
67. Evans, O. R.; Ngo, H. L.; Lin, W., Chiral porous solids based on lamellar lanthanide phosphonates. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (42), 10395-10396.
68. Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I., A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* **2005**, *309* (5743), 2040-2042.
69. Kalaj, M.; Cohen, S. M., Postsynthetic modification: an enabling technology for the advancement of metal–organic frameworks. *ACS central science* **2020**, *6* (7), 1046-1057.
70. Hwang, Y. K.; Hong, D. Y.; Chang, J. S.; Jung, S. H.; Seo, Y. K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G., Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (22), 4212-4216.
71. Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P.; Kongshaug, K.; Bordiga, S., Local structure of framework Cu (II) in HKUST-1 metallorganic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. *Chemistry of materials* **2006**, *18* (5), 1337-1346.
72. Chae, J.; An, S.; Ramer, G.; Stavila, V.; Holland, G.; Yoon, Y.; Talin, A. A.; Allendorf, M.; Aksyuk, V. A.; Centrone, A., Nanophotonic atomic force microscope transducers enable chemical composition and thermal conductivity measurements at the nanoscale. *Nano letters* **2017**, *17* (9), 5587-5594.
73. Vermoortele, F.; Bueken, B.; Le Bars, G.; Van de Voorde, B.; Vandichel, M.; Houthoofd, K.; Vimont, A.; Daturi, M.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V., Synthesis

modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal–organic frameworks: the unique case of UiO-66 (Zr). *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (31), 11465-11468.

74. Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E., Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>](BTC= Benzene-1, 3, 5-tricarboxylate). *Chemistry–A European Journal* **2006**, 12 (28), 7353-7363.

75. Chakarova, K.; Strauss, I.; Mihaylov, M.; Drenchev, N.; Hadjiivanov, K., Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 281, 110-122.

76. Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J. S., Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (10), 1537-1552.

77. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G., A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chemistry–A European Journal* **2004**, 10 (6), 1373-1382.

78. Marx, S.; Kleist, W.; Baiker, A., Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives. *Journal of catalysis* **2011**, 281 (1), 76-87.

79. Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Alaerts, L.; Matthessen, R.; Carlier, B.; Fernandez, E. V. R.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; De Vos, D. E., Tuning the catalytic performance of metal–organic frameworks in fine chemistry by active site engineering. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (20), 10313-10321.

80. Valenzano, L.; Civalieri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C., Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory. *Chemistry of Materials* **2011**, 23 (7), 1700-1718.

81. Burrows, A. D.; Cadman, L. K.; Gee, W. J.; Amer Hamzah, H.; Knichal, J. V.; Rochat, S., Tuning the Properties of Metal–Organic Frameworks by Post-synthetic Modification. *Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis* **2018**, 29-56.

82. Banerjee, M.; Das, S.; Yoon, M.; Choi, H. J.; Hyun, M. H.; Park, S. M.; Seo, G.; Kim, K., Postsynthetic modification switches an achiral framework to catalytically active homochiral metal– organic porous materials. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (22), 7524-7525.

83. Burrows, A. D., Metal–organic frameworks: postsynthetic modification. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* **2011**, 1-24.

84. Islamoglu, T.; Goswami, S.; Li, Z.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., Postsynthetic tuning of metal–organic frameworks for targeted applications. *Accounts of chemical research* **2017**, 50 (4), 805-813.

85. Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K., A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature* **2000**, 404 (6781), 982-986.

86. Timofeev, K. L.; Kulinich, S. A.; Kharlamova, T. S., NH<sub>2</sub>-modified UiO-66: structural characteristics and functional properties. *Molecules* **2023**, 28 (9), 3916.

87. Hasegawa, S.; Horike, S.; Matsuda, R.; Furukawa, S.; Mochizuki, K.; Kinoshita, Y.; Kitagawa, S., Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: selective sorption and catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (9), 2607-2614.

88. Liu, R.; Meng, S.; Ma, Y.; Niu, L.; He, S.; Xu, X.; Su, B.; Lu, D.; Yang, Z.; Lei, Z., Atmospheric oxidative coupling of amines by UiO-66-NH<sub>2</sub> photocatalysis under milder reaction conditions. *Catalysis Communications* **2019**, 124, 108-112.

89. Ghobakhloo, F.; Mohammadi, M.; Ghaemi, M.; Azarifar, D., Post-Synthetic Generation of Amino-Acid-Functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub> Metal–Organic Framework Nanostructures as an



Amphoteric Catalyst for Organic Reactions. *ACS Applied Nano Materials* **2023**, 7 (1), 1265-1277.

90. Cho, S., H, Ma B, Nguyen ST, Hupp JT, Albrecht-Schmitt TE. A metal–organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation. *Chem Commun* **2006**, 2563-2565.

91. Fritsch, J.; Rose, M.; Wollmann, P.; Böhlmann, W.; Kaskel, S., New element organic frameworks based on Sn, Sb, and Bi, with permanent porosity and high catalytic activity. *Materials* **2010**, 3 (4), 2447-2462.

92. Wu, C.-D.; Zhang, L.; Lin, W., 1D and 2D homochiral metal-organic frameworks built from a new chiral elongated binaphthalene-derived bipyridine. *Inorganic chemistry* **2006**, 45 (18), 7278-7285.

93. Jiang, H.-L.; Xu, Q., Porous metal–organic frameworks as platforms for functional applications. *Chemical Communications* **2011**, 47 (12), 3351-3370.

94. Yang, Y.; Yao, H.-F.; Xi, F.-G.; Gao, E.-Q., Amino-functionalized Zr (IV) metal–organic framework as bifunctional acid–base catalyst for Knoevenagel condensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, 390, 198-205.

95. Yang, D.; Gates, B. C., Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research. *Acs Catalysis* **2019**, 9 (3), 1779-1798.

96. Rogge, S. M.; Bavykina, A.; Hajek, J.; Garcia, H.; Olivos-Suarez, A. I.; Sepúlveda-Escribano, A.; Vimont, A.; Clet, G.; Bazin, P.; Kapteijn, F., Metal–organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts. *Chemical Society Reviews* **2017**, 46 (11), 3134-3184.

97. Zhao, M.; Yuan, K.; Wang, Y.; Li, G.; Guo, J.; Gu, L.; Hu, W.; Zhao, H.; Tang, Z., Metal–organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions. *Nature* **2016**, 539 (7627), 76-80.

98. Nair, V.; Biju, A. e. T.; Mathew, S. C.; Babu, B. P., Carbon–Nitrogen Bond-Forming Reactions of Dialkyl Azodicarboxylate: A Promising Synthetic Strategy. *Chemistry–An Asian Journal* **2008**, 3 (5), 810-820.

99. Bariwal, J.; Van der Eycken, E., C–N bond forming cross-coupling reactions: an overview. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (24), 9283-9303.

100. Rasaily, S.; Sharma, D.; Pradhan, S.; Diyali, N.; Chettri, S.; Gurung, B.; Tamang, S.; Pariyar, A., Multifunctional Catalysis by a One-Dimensional Copper (II) Metal Organic Framework Containing Pre-existing Coordinatively Unsaturated Sites: Intermolecular C–N, C–O, and C–S Cross-Coupling; Stereoselective Intramolecular C–N Coupling; and Aziridination Reactions. *Inorganic Chemistry* **2022**, 61 (35), 13685-13699.

101. Sharma, D.; Rasaily, S.; Pradhan, S.; Baruah, K.; Tamang, S.; Pariyar, A., HKUST-1 Metal Organic Framework as an Efficient Dual-Function Catalyst: Aziridination and One-Pot Ring-Opening Transformation for Formation of  $\beta$ -Aryl Sulfonamides with C–C, C–N, C–S, and C–O Bonds. *Inorganic Chemistry* **2021**, 60 (11), 7794-7802.

102. Yan, J.; Jiang, S.; Ji, S.; Shi, D.; Cheng, H., Metal-organic framework MIL-53 (Al): synthesis, catalytic performance for the Friedel-Crafts acylation, and reaction mechanism. *Science China Chemistry* **2015**, 58, 1544-1552.

103. de Oliveira, A.; Mavrandonakis, A.; de Lima, G. F.; De Abreu, H. A., Cyanosilylation of Aldehydes Catalyzed by MIL-101 (Cr): A Theoretical Investigation. *ChemistrySelect* **2017**, 2 (26), 7813-7820.

104. Shamsabadi, A.; Chudasama, V., An overview of the synthesis of acyl hydrazides from aldehydes and reactions of the products thereof. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2017**, 15 (1), 17-33.

105. Spiliopoulou, N.; Constantinou, C. T.; Triandafillidi, I.; Kokotos, C. G., Synthetic approaches to acyl hydrazides and their use as synthons in organic synthesis. *Synthesis* **2020**, 52 (21), 3219-3230.

106. Yang, C.; Sun, S.; Li, W.; Mao, Y.; Wang, Q.; Duan, Y.; Csuk, R.; Li, S., Bioactivity-guided subtraction of MIQOX for easily available isoquinoline hydrazides as novel antifungal candidates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2023**, 71 (30), 11341-11349.
107. Berillo, D. A.; Dyusebaeva, M. A., Synthesis of hydrazides of heterocyclic amines and their antimicrobial and spasmolytic activity. *Saudi Pharmaceutical Journal* **2022**, 30 (7), 1036-1043.
108. Papadopoulos, G. N.; Kokotos, C. G., Photoorganocatalytic One-Pot Synthesis of Hydroxamic Acids from Aldehydes. *Chemistry—A European Journal* **2016**, 22 (20), 6964-6967.
109. Papadopoulos, G. N.; Kokotos, C. G., One-pot amide bond formation from aldehydes and amines via a photoorganocatalytic activation of aldehydes. *The Journal of Organic Chemistry* **2016**, 81 (16), 7023-7028.
110. Hubert, J.; Münzbergová, Z.; Santino, A., Plant volatile aldehydes as natural insecticides against stored-product beetles. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science* **2008**, 64 (1), 57-64.
111. Gampe, C.; Verma, V. A., Curse or cure? A perspective on the developability of aldehydes as active pharmaceutical ingredients. *Journal of Medicinal Chemistry* **2020**, 63 (23), 14357-14381.
112. Kanzian, T.; Mayr, H., Electrophilic Reactivities of Azodicarboxylates. *Chemistry—A European Journal* **2010**, 16 (38), 11670-11677.
113. Marsh, F.; Hermes, M., Azodicarbonitrile. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87 (8), 1819-1820.
114. Nair, V.; Menon, R. S.; Sreekanth, A.; Abhilash, N.; Biju, A., Engaging zwitterions in carbon–carbon and carbon–nitrogen bond-forming reactions: A promising synthetic strategy. *Accounts of chemical research* **2006**, 39 (8), 520-530.
115. Hughes, D. L.; Reamer, R. A., The effect of acid strength on the Mitsunobu esterification reaction: carboxyl vs hydroxyl reactivity. *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61 (9), 2967-2971.
116. Qin, Y.; Peng, Q.; Song, J.; Zhou, D., Highly efficient copper-catalyzed hydroacylation reaction of aldehydes with azodicarboxylates. *Tetrahedron letters* **2011**, 52 (44), 5880-5883.
117. Zhang, H.-B.; Wang, Y.; Gu, Y.; Xu, P.-F., Lewis-and Brønsted-acid cooperative catalytic radical coupling of aldehydes and azodicarboxylate. *RSC advances* **2014**, 4 (53), 27796-27799.
118. Ni, B.; Zhang, Q.; Garre, S.; Headley, A. D., Ionic liquid (IL) as an effective medium for the highly efficient hydroacylation reaction of aldehydes with azodicarboxylates. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, 351 (6), 875-880.
119. Runge, F. F., Ueber einige produkte der steinkohlendestillation. *Annalen der Physik* **1834**, 107 (5), 65-78.
120. Baeyer, A. v.; Emmerling, A., Reduction des Isatins zu Indigblau. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1870**, 3 (1), 514-517.
121. Paal, C., Synthese von thiophen-und pyrrolderivaten. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1885**, 18 (2), 2251-2254.
122. Knorr, L., Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak und primäre Aminbasen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1885**, 18 (1), 299-311.
123. Young, I. S.; Thornton, P. D.; Thompson, A., Synthesis of natural products containing the pyrrolic ring. *Natural product reports* **2010**, 27 (12), 1801-1839.
124. Gholap, S. S., Pyrrole: An emerging scaffold for construction of valuable therapeutic agents. *European journal of medicinal chemistry* **2016**, 110, 13-31.
125. Balakrishna, A.; Aguiar, A.; Sobral, P. J.; Wani, M. Y.; Almeida e Silva, J.; Sobral, A. J., Paal–Knorr synthesis of pyrroles: from conventional to green synthesis. *Catalysis Reviews* **2019**, 61 (1), 84-110.
126. Kobayashi, S.; Manabe, K., Green Lewis acid catalysis in organic synthesis. *Pure and applied chemistry* **2000**, 72 (7), 1373-1380.

127. Jafari, A. A.; Mahmoudi, H., Room temperature aqueous Paal–Knorr pyrrole synthesis catalyzed by aluminum tris (dodecyl sulfate) trihydrate. *Environmental chemistry letters* **2013**, *11*, 157-162.
128. Chen, J.; Wu, H.; Zheng, Z.; Jin, C.; Zhang, X.; Su, W., An approach to the Paal–Knorr pyrroles synthesis catalyzed by Sc (OTf) <sub>3</sub> under solvent-free conditions. *Tetrahedron letters* **2006**, *47* (30), 5383-5387.
129. Ranu, B. C.; Ghosh, S.; Das, A., Zinc tetrafluoroborate-catalysed synthesis of highly substituted pyrroles by a solvent-free reaction. *Mendeleev Communications* **2006**, *16* (4), 220-221.
130. De, S. K., Cobalt (II) chloride as a novel and efficient catalyst for the synthesis of 1, 2, 5-trisubstituted pyrroles under solvent-free conditions. *Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements* **2008**, *19* (6), 592-595.
131. Satyanarayana, V.; Sivakumar, A., Ultrasound-assisted synthesis of 2, 5-dimethyl-N-substituted pyrroles catalyzed by uranyl nitrate hexahydrate. *Ultrasonics sonochemistry* **2011**, *18* (5), 917-922.
132. Yang, W.; Huang, L.; Liu, H.; Wang, W.; Li, H., Efficient synthesis of highly substituted pyrroles through a Pd (OCOCF <sub>3</sub>) <sub>2</sub>-catalyzed cascade reaction of 2-alkenal-1, 3-dicarbonyl compounds with primary amines. *Chemical communications* **2013**, *49* (41), 4667-4669.
133. Aghapoor, K.; Ebadi-Nia, L.; Mohsenzadeh, F.; Morad, M. M.; Balavar, Y.; Darabi, H. R., Silica-supported bismuth (III) chloride as a new recyclable heterogeneous catalyst for the Paal–Knorr pyrrole synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *708*, 25-30.
134. Phan, N. T.; Nguyen, T. T.; Luu, Q. H.; Nguyen, L. T., Paal–Knorr reaction catalyzed by metal–organic framework IRMOF-3 as an efficient and reusable heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *363*, 178-185.
135. Nguyen, H. T.; Nguyen, L. H. T.; Doan, T. L. H.; Tran, P. H., A mild and efficient method for the synthesis of pyrroles using MIL-53 (Al) as a catalyst under solvent-free sonication. *RSC advances* **2019**, *9* (16), 9093-9098.
136. Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P., Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (24), 6632-6640.
137. Zou, M.; Dong, M.; Zhao, T., Advances in metal-organic frameworks MIL-101 (Cr). *International Journal of Molecular Sciences* **2022**, *23* (16), 9396.
138. Hachemaoui, M.; Mokhtar, A.; Ismail, I.; Mohamedi, M. W.; Iqbal, J.; Taha, I.; Bennabi, F.; Zaoui, F.; Bengueddach, A.; Hamacha, R., M (M: Cu, Co, Cr or Fe) nanoparticles-loaded metal-organic framework MIL-101 (Cr) material by sonication process: Catalytic activity and antibacterial properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *323*, 111244.
139. Zorainy, M. Y.; Alalm, M. G.; Kaliaguine, S.; Boffito, D. C., Revisiting the MIL-101 metal–organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (39), 22159-22217.
140. Denning, S.; Majid, A. A.; Lucero, J. M.; Crawford, J. M.; Carreon, M. A.; Koh, C. A., Metal–organic framework HKUST-1 promotes methane hydrate formation for improved gas storage capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (47), 53510-53518.
141. Madden, D. G.; O’Nolan, D.; Rampal, N.; Babu, R.; Çamur, C.; Al Shakhs, A. N.; Zhang, S.-Y.; Rance, G. A.; Perez, J.; Maria Casati, N. P., Densified HKUST-1 monoliths as a route to high volumetric and gravimetric hydrogen storage capacity. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (30), 13729-13739.
142. Muhamed, S.; Sunny, B.; Kunjattu, S. H.; Alagarsamy, T., Composites of HKUST-1@ Nanocellulose for Gas-Separation and Dye-Sorption Applications. *Chemistry–A European Journal* **2023**, *29* (34), e202300674.
143. Gautam, S.; Singhal, J.; Lee, H.; Chae, K., Drug delivery of paracetamol by metal-organic frameworks (HKUST-1): Improvised synthesis and investigations. *Materials Today Chemistry* **2022**, *23*, 100647.

144. Shen, T.; Liu, T.; Mo, H.; Yuan, Z.; Cui, F.; Jin, Y.; Chen, X., Cu-based metal–organic framework HKUST-1 as effective catalyst for highly sensitive determination of ascorbic acid. *Rsc Advances* **2020**, *10* (39), 22881-22890.
145. Wu, H.; Yildirim, T.; Zhou, W., Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal–organic framework UiO-66 and its important implications. *The journal of physical chemistry letters* **2013**, *4* (6), 925-930.
146. Jiang, Y.; Liu, C.; Caro, J.; Huang, A., A new UiO-66-NH<sub>2</sub> based mixed-matrix membranes with high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *274*, 203-211.
147. Žunkovič, E.; Mazaj, M.; Mali, G.; Rangus, M.; Devic, T.; Serre, C.; Logar, N. Z., Structural study of Ni-or Mg-based complexes incorporated within UiO-66-NH<sub>2</sub> framework and their impact on hydrogen sorption properties. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *225*, 209-215.
148. Dastneshan, A.; Rahiminezhad, S.; Mezajin, M. N.; Jevinani, H. N.; Akbarzadeh, I.; Abdihaji, M.; Qahremani, R.; Jahanbakhshi, M.; Lalami, Z. A.; Heydari, H., Cefazolin encapsulated UiO-66-NH<sub>2</sub> nanoparticles enhance the antibacterial activity and biofilm inhibition against drug-resistant *S. aureus*: in vitro and in vivo studies. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *455*, 140544.
149. Hajek, J.; Vandichel, M.; Van de Voorde, B.; Bueken, B.; De Vos, D.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V., Mechanistic studies of aldol condensations in UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> metal organic frameworks. *Journal of catalysis* **2015**, *331*, 1-12.
150. Pera-Titus, M.; Lescouet, T.; Aguado, S.; Farrusseng, D., Quantitative Characterization of Breathing upon Adsorption for a Series of Amino-Functionalized MIL-53. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (17), 9507-9516.
151. Mounfield III, W. P.; Walton, K. S., Effect of synthesis solvent on the breathing behavior of MIL-53 (Al). *Journal of colloid and interface science* **2015**, *447*, 33-39.
152. Liu, Y.; Her, J.-H.; Dailly, A.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Neumann, D. A.; Brown, C. M., Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (35), 11813-11818.
153. Thom, A. J.; Madden, D. G.; Bueno-Perez, R.; Al Shakhs, A. N.; Lennon, C. T.; Marshall, R. J.; Walshe, C. A.; Wilson, C.; Murray, C. A.; Thompson, S. P., Modulated self-assembly of an interpenetrated MIL-53 Sc metal–organic framework with excellent volumetric H<sub>2</sub> storage and working capacity. *Materials Today Chemistry* **2022**, *24*, 100887.
154. Lopez-Olvera, A.; Zárate, J. A.; Martinez-Ahumada, E.; Fan, D.; Diaz-Ramirez, M. L.; Saenz-Cavazos, P. A.; Martis, V.; Williams, D. R.; Sánchez-González, E.; Maurin, G., SO<sub>2</sub> capture by two aluminum-based MOFs: rigid-like MIL-53 (Al)-TDC versus breathing MIL-53 (Al)-BDC. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13* (33), 39363-39370.
155. Mahdavi, H.; Karami, M.; Heidari, A. A., Preparation of mixed matrix membranes made up of polysulfone and MIL-53 (Al) nanoparticles as promising membranes for separation of aqueous dye solutions. *Separation and Purification Technology* **2021**, *274*, 119033.
156. Ahadi, N.; Askari, S.; Fouladitajar, A.; Akbari, I., Facile synthesis of hierarchically structured MIL-53 (Al) with superior properties using an environmentally-friendly ultrasonic method for separating lead ions from aqueous solutions. *Scientific Reports* **2022**, *12* (1), 2649.
157. Latifi, L.; Sohrabnezhad, S., Drug delivery by micro and meso metal-organic frameworks. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114321.
158. Szécsényi, Á.; Li, G.; Gascon, J.; Pidko, E. A., Unraveling reaction networks behind the catalytic oxidation of methane with H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> over a mixed-metal MIL-53 (Al, Fe) MOF catalyst. *Chemical science* **2018**, *9* (33), 6765-6773.
159. Wang, Z.; Babucci, M.; Zhang, Y.; Wen, Y.; Peng, L.; Yang, B.; Gates, B. C.; Yang, D., Dialing in catalytic sites on metal organic framework nodes: MIL-53 (Al) and MIL-68 (Al) probed with methanol dehydration catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (47), 53537-53546.

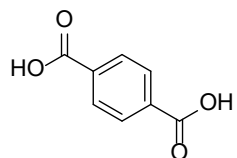
160. Nießing, S.; Janiak, C., Studies on catalytic activity of MIL-53 (Al) and structure analogue DUT-5 (Al) using bdc-and bpdc-ligands functionalized with L-proline in a solid-solution mixed-linker approach. *Molecular Catalysis* **2019**, *467*, 70-77.
161. Liu, J.-F.; Mu, J.-C.; Qin, R.-X.; Ji, S.-F., Pd nanoparticles immobilized on MIL-53 (Al) as highly effective bifunctional catalysts for oxidation of liquid methanol to methyl formate. *Petroleum Science* **2019**, *16*, 901-911.
162. Rahmani, E.; Rahmani, M., Al-based MIL-53 metal organic framework (MOF) as the new catalyst for Friedel–Crafts alkylation of benzene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57* (1), 169-178.
163. Salionov, D.; Semivrazhskaya, O. O.; Casati, N. P.; Ranocchiari, M.; Bjelić, S.; Verel, R.; van Bokhoven, J. A.; Sushkevich, V. L., Unraveling the molecular mechanism of MIL-53 (Al) crystallization. *Nature Communications* **2022**, *13* (1), 3762.
164. Wang, J.; Wang, Q.; Wang, G., MIL-53 (Al) catalytic synthesis of poly (ethylene terephthalate). *Turkish Journal of Chemistry* **2022**, *46* (4), 1281-1290.
165. Bracquené, E.; Martinez, M. G.; Wagner, E.; Wagner, F.; Boudewijn, A.; Peeters, J.; Duflo, J., Quantifying the environmental impact of clustering strategies in waste management: A case study for plastic recycling from large household appliances. *Waste Management* **2021**, *126*, 497-507.
166. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L., Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances* **2017**, *3* (7), e1700782.
167. Gautam, M.; Pandey, D.; Agrawal, S.; Agrawal, M., Metals from mining and metallurgical industries and their toxicological impacts on plants. *Plant responses to xenobiotics* **2016**, 231-272.
168. Kubová, J.; Matúš, P.; Bujdoš, M., Influence of acid mining activity on release of aluminium to the environment. *Analytica chimica acta* **2005**, *547* (1), 119-125.
169. Wojnowska-Baryła, I.; Bernat, K.; Zaborowska, M., Plastic waste degradation in landfill conditions: the problem with microplastics, and their direct and indirect environmental effects. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2022**, *19* (20), 13223.
170. Brough, D.; Jouhara, H., The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery. *International Journal of Thermofluids* **2020**, *1*, 100007.
171. Nunez, P.; Jones, S., Cradle to gate: life cycle impact of primary aluminium production. *The International Journal of Life Cycle Assessment* **2016**, *21*, 1594-1604.
172. Haupt, M.; Vadenbo, C.; Hellweg, S., Do we have the right performance indicators for the circular economy?: insight into the Swiss waste management system. *Journal of Industrial Ecology* **2017**, *21* (3), 615-627.
173. Nicholson, S. R.; Rorrer, J. E.; Singh, A.; Konev, M. O.; Rorrer, N. A.; Carpenter, A. C.; Jacobsen, A. J.; Román-Leshkov, Y.; Beckham, G. T., The critical role of process analysis in chemical recycling and upcycling of waste plastics. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2022**, *13*, 301-324.
174. Zhi, Y., The Upcycling and reconstruction of garments and fabrics. *Art and Design Review* **2021**, *10* (1), 72-102.
175. Zhao, X.; Korey, M.; Li, K.; Copenhaver, K.; Tekinalp, H.; Celik, S.; Kalaitzidou, K.; Ruan, R.; Ragauskas, A. J.; Ozcan, S., Plastic waste upcycling toward a circular economy. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *428*, 131928.
176. Lagae-Capelle, E.; Cognet, M.; Madhavi, S.; Carboni, M.; Meyer, D., Combining organic and inorganic wastes to form metal–organic frameworks. *Materials* **2020**, *13* (2), 441.
177. Pham, H. K.; Sim, Y.; Carboni, M.; Meyer, D.; Mathews, N., Generating metal-organic frameworks (MOFs) from photovoltaic modules for wastewater remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10* (5), 108346.
178. Momma, K.; Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography* **2011**, *44* (6), 1272-1276.

179. Macrae, C. F.; Sovago, I.; Cottrell, S. J.; Galek, P. T.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G. P.; Stevens, J. S.; Towler, M., Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *Journal of applied crystallography* **2020**, 53 (1), 226-235.
180. Radushev, D., GraphPad Prism 9.4.1. **2022**.
181. Willcott, M. R., MestRe nova. ACS Publications: 2009.
182. Bromberg, L.; Diao, Y.; Wu, H.; Speakman, S. A.; Hatton, T. A., Chromium (III) terephthalate metal organic framework (MIL-101): HF-free synthesis, structure, polyoxometalate composites, and catalytic properties. *Chemistry of Materials* **2012**, 24 (9), 1664-1675.
183. Lin, K.-S.; Adhikari, A. K.; Ku, C.-N.; Chiang, C.-L.; Kuo, H., Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy* **2012**, 37 (18), 13865-13871.
184. Ali-Ahmad, A.; Hamieh, T.; Roques-Carnes, T.; Hmadeh, M.; Toufaily, J., Effect of Modulation and Functionalization of UiO-66 Type MOFs on Their Surface Thermodynamic Properties and Lewis Acid–Base Behavior. *Catalysts* **2023**, 13 (1), 205.
185. Pourebrahimi, S.; Kazemeini, M.; Vafajoo, L., Embedding graphene nanoplates into MIL-101 (Cr) pores: synthesis, characterization, and CO<sub>2</sub> adsorption studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, 56 (14), 3895-3904.
186. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry* **2015**, 87 (9-10), 1051-1069.
187. Muttakin, M.; Mitra, S.; Thu, K.; Ito, K.; Saha, B. B., Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2018**, 122, 795-805.
188. Chen, Y.; Mu, X.; Lester, E.; Wu, T., High efficiency synthesis of HKUST-1 under mild conditions with high BET surface area and CO<sub>2</sub> uptake capacity. *Progress in Natural Science: Materials International* **2018**, 28 (5), 584-589.
189. Luu, C. L.; Van Nguyen, T. T.; Nguyen, T.; Hoang, T. C., Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, 6 (2), 025004.
190. Cao, Y.; Zhang, H.; Song, F.; Huang, T.; Ji, J.; Zhong, Q.; Chu, W.; Xu, Q., UiO-66-NH<sub>2</sub>/GO composite: synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> adsorption performance. *Materials* **2018**, 11 (4), 589.
191. Paszun, D.; Szychaj, T., Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). *Industrial & engineering chemistry research* **1997**, 36 (4), 1373-1383.
192. Ghosal, K.; Nayak, C., Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions–hope vs. hype. *Materials Advances* **2022**, 3 (4), 1974-1992.
193. Lang, W. T.; Mehta, S. A.; Thomas, M. M.; Openshaw, D.; Westgate, E.; Bagnato, G., Chemical recycling of polyethylene terephthalate, an industrial and sustainable opportunity for Northwest of England. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, 11 (5), 110585.
194. Karayannidis, G.; Chatziavgoustis, A.; Achilias, D., Poly (ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute* **2002**, 21 (4), 250-259.
195. Singh, S.; Sharma, S.; Umar, A.; Mehta, S. K.; Bhatti, M. S.; Kansal, S. K., Recycling of waste poly (ethylene terephthalate) bottles by alkaline hydrolysis and recovery of pure nanospindle-shaped terephthalic acid. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2018**, 18 (8), 5804-5809.
196. Dash, B.; Das, B.; Tripathy, B.; Bhattacharya, I.; Das, S., Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross. *Hydrometallurgy* **2008**, 92 (1-2), 48-53.

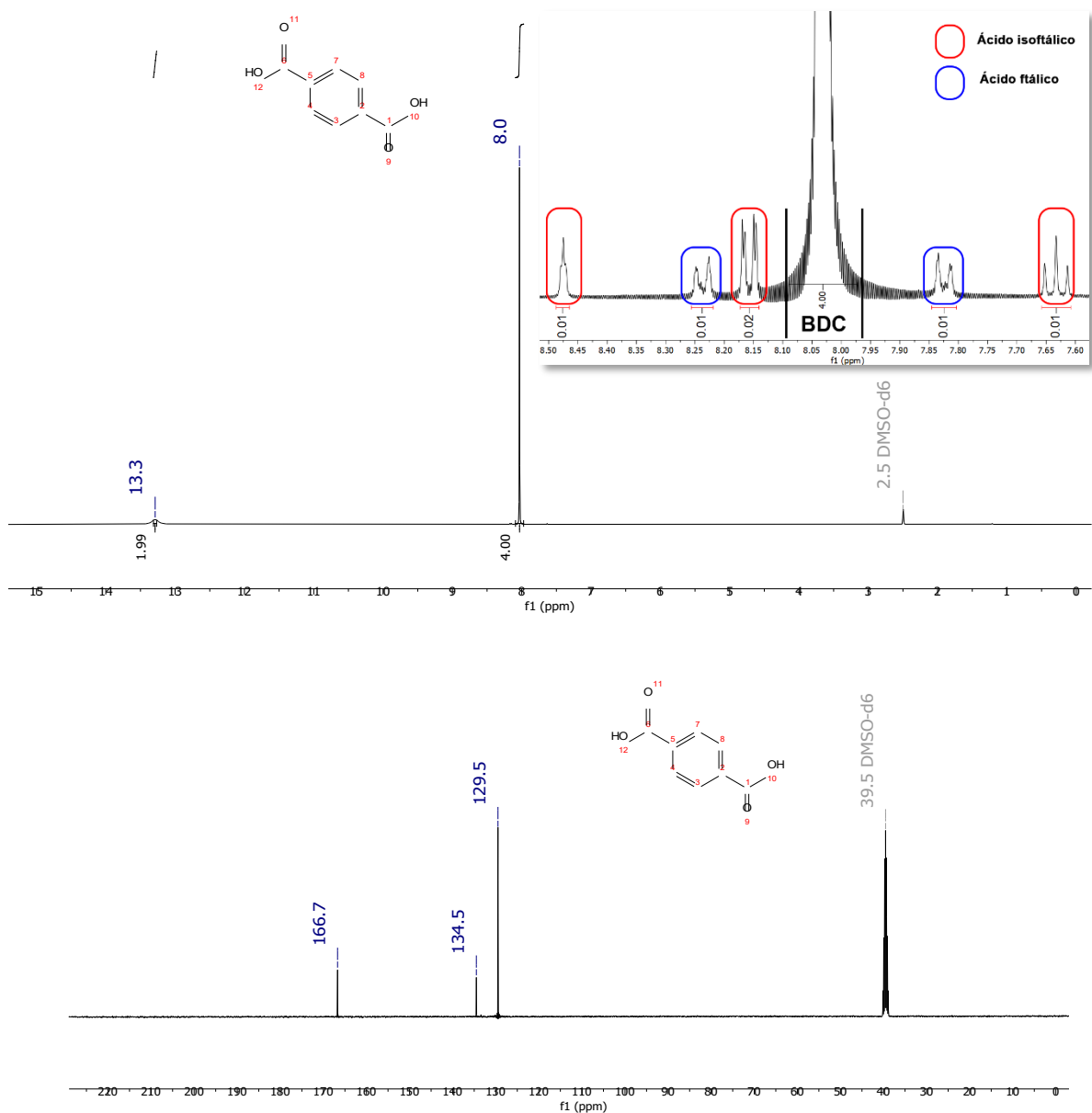
197. Kassa, A. E.; Shibeshi, N. T.; Tizazu, B. Z., Extraction, recovery and characterization of aluminum chloride from Ethiopian kaolin by leaching and crystallization. *Chemical Papers* **2022**, 76 (8), 5087-5103.
198. Tang, J.; Li, S.; Xu, J.; Deng, F., Spectroscopic Characterizations of Porous Mixed Metal Oxides Derived from Metal–Organic Framework MIL-53 (Ga, Al) for Propane Dehydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, 126 (31), 13485-13495.
199. Ghasemzadeh, M. A.; Mirhosseini-Eshkevari, B.; Abdollahi-Basir, M. H., MIL-53 (Fe) Metal–Organic Frameworks (MOFs) as an Efficient and Reusable Catalyst for the One-Pot Four-Component Synthesis of Pyrano [2, 3-c]-pyrazoles. *Applied Organometallic Chemistry* **2019**, 33 (1), e4679.
200. Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, L. E.; Sneddon, H. F., Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chemistry* **2016**, 18 (13), 3879-3890.
201. Clarke, C. J.; Tu, W.-C.; Levers, O.; Brohl, A.; Hallett, J. P., Green and sustainable solvents in chemical processes. *Chemical reviews* **2018**, 118 (2), 747-800.
202. Hessel, V.; Tran, N. N.; Asrami, M. R.; Tran, Q. D.; Long, N. V. D.; Escribà-Gelonch, M.; Tejada, J. O.; Linke, S.; Sundmacher, K., Sustainability of green solvents—review and perspective. *Green Chemistry* **2022**, 24 (2), 410-437.
203. Inamdar, S. M.; More, V. K.; Mandal, S. K., CuO Nanoparticles Supported on Silica: A Simple, Efficient, and Recyclable Catalyst for Hydroacylation Reactions of Aldehydes with Azodicarboxylate. *Chemistry Letters* **2012**, 41 (11), 1484-1486.
204. Förner, W.; Badawi, H. M., Theoretical vibrational spectra of cyclohexanecarboxaldehyde. *Molecular modeling annual* **2001**, 7, 288-305.
205. Love, D.; Kim, K.; Domaille, D. W.; Williams, O.; Stansbury, J.; Musgrave, C.; Bowman, C., Catalyst-free, aza-Michael polymerization of hydrazides: polymerizability, kinetics, and mechanistic origin of an  $\alpha$ -effect. *Polymer chemistry* **2019**, 10 (42), 5790-5804.
206. Perez, J. M.; Ramon, D. J., Cobalt-Impregnated Magnetite as General Heterogeneous Catalyst for the Hydroacylation Reaction of Azodicarboxylates. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2014**, 356 (14-15), 3039-3047.
207. Minetto, G.; Raveglia, L. F.; Sega, A.; Taddei, M., Microwave-Assisted Paal–Knorr Reaction—Three-Step Regiocontrolled Synthesis of Polysubstituted Furans, Pyrroles and Thiophenes. Wiley Online Library: 2005.
208. Mohsenzadeh, F.; Darabi, H. R.; Alivand, M.; Aghapoor, K.; Balavar, Y., Naturally occurring organic acids for organocatalytic synthesis of pyrroles via Paal–Knorr reaction. *Research on Chemical Intermediates* **2020**, 46, 5255-5262.
209. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S., *Organic chemistry*. Oxford University Press, USA: 2012.
210. Zhang, Z.-H.; Li, J.-J.; Li, T.-S., Ultrasound-assisted synthesis of pyrroles catalyzed by zirconium chloride under solvent-free conditions. *Ultrasonics Sonochemistry* **2008**, 15 (5), 673-676.
211. Alvi, S.; Hasan, A.; Ali, R., The Paal–Knorr Pyrroles Synthesis: A Green Perspective. *Polycyclic Aromatic Compounds* **2023**, 1-18.

## 9 Anexos

### 9.1 Caracterización de BDC obtenido por hidrólisis básica de PET



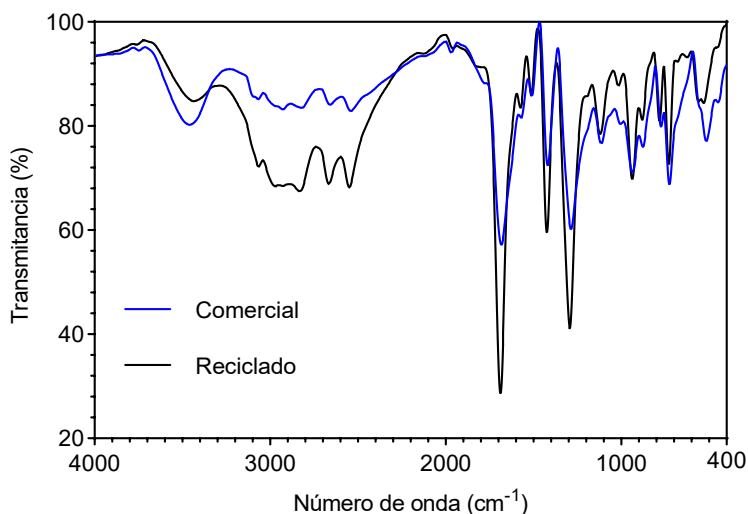
**Ácido tereftálico (BDC):** Sólido blanco.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  13.3 (s, 2H), 8.0 (s, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  166.7, 134.5, 129.5. FTIR 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  (-OH), 2900-3000  $\text{cm}^{-1}$  (-CH), 1680  $\text{cm}^{-1}$  (-C=O), 1419  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-H), 1285  $\text{cm}^{-1}$  (C-O)



**Figura 9-1** Espectros RMN: Superior  $^1\text{H}$  con ampliación zona aromática, inferior  $^{13}\text{C}$ .



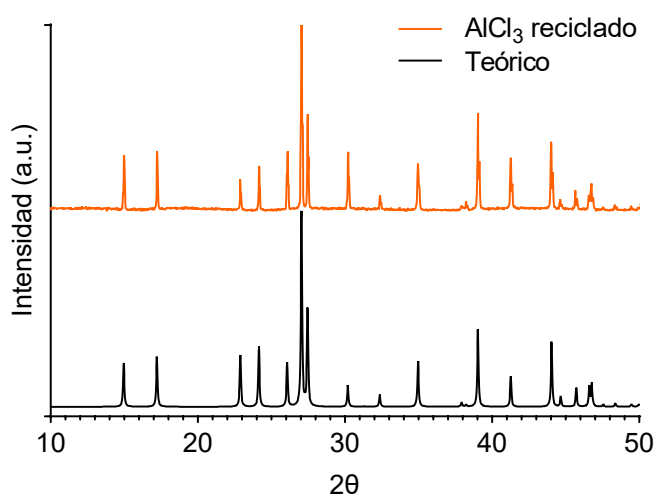
La **Figura 9-1** muestra los espectros  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . En el caso del RMN  $^1\text{H}$ , el espectro mostró un pico único y agudo a  $\delta$  8.0 ppm, característico de los cuatro protones aromáticos equivalentes en la molécula de ácido tereftálico. La señal en 13.3 ppm que corresponde a los dos protones del hidroxilo. Finalmente, la ausencia de protones alifáticos indicó la naturaleza completamente aromática del compuesto, así como la ausencia de subproductos de etilenglicol residual del proceso de despolimerización del PET. El espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  reveló tres señales distintivas que corresponden a los carbonos con entornos químicos característicos en el ácido tereftálico. Los desplazamientos químicos observados a  $\delta$  166.7 ppm y  $\delta$  129.5 ppm se atribuyen a los carbonos de los carboxilatos y a los carbonos aromáticos, respectivamente. La señal a  $\delta$  134.5 ppm se puede asignar a los átomos de carbono cuaternarios que están directamente unidos al grupo carboxilo, reflejando el efecto atrayente de electrones de los grupos carboxilo sobre el anillo aromático. Los datos espectrales son consistentes con la estructura del ácido tereftálico e indican un alto grado de pureza de la muestra. La ausencia de señales atribuibles a otros entornos de protones o carbonos respalda la conclusión de que el proceso de despolimerización convirtió efectivamente el material PET en ácido tereftálico sin ninguna impureza o subproducto detectable.



**Figura 9-2.** Caracterización de ácido tereftálico por FTIR. Superposición de espectros de ácido tereftálico comercial (azúl) y reciclado (negro).

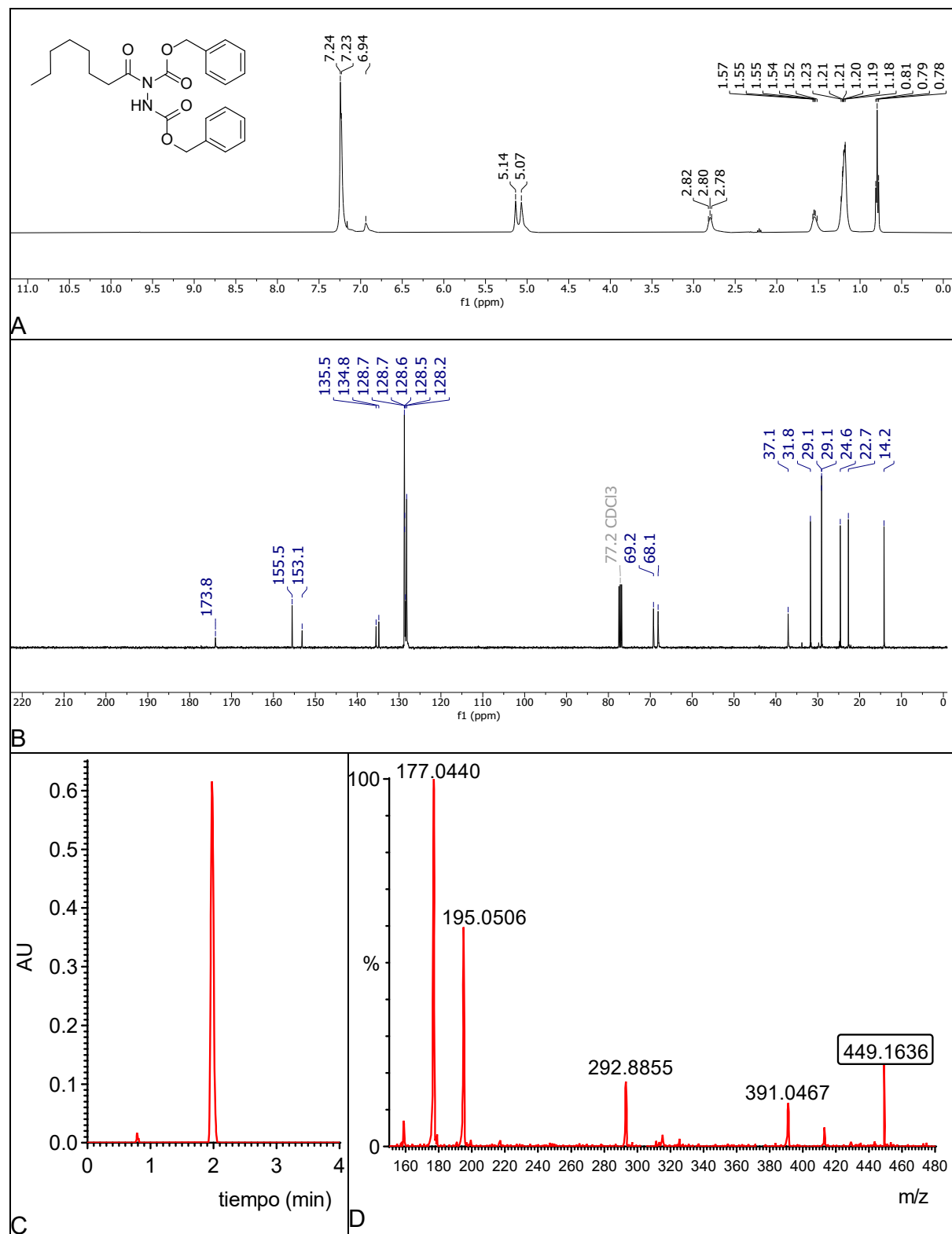
La **Figura 9-2** muestra los espectros superpuestos de FTIR de ambos compuestos y se observan varias bandas características que corresponden a las vibraciones moleculares de los grupos presentes. La banda en la región de  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos  $\text{-OH}$  (hidroxilos) presentes en el ácido tereftálico. Esta banda es ancha y muestra que los hidroxilos están asociados en forma de puentes de hidrógeno. La banda en la región de  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos  $\text{-CH}$  presentes en el anillo. La banda intensa en la región de  $1680\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{-C=O}$ ) de ácido carboxílico y confirman su presencia. La banda de  $1419\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la flexión en el plano de  $\text{C-O-H}$ . La banda  $1285\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la tensión de  $\text{C-O}$ . El análisis de espectro muestra varias bandas características que confirman la presencia de grupos funcionales específicos en su estructura.

## 9.2 Caracterización de cloruro de aluminio extraído por disolución ácida.

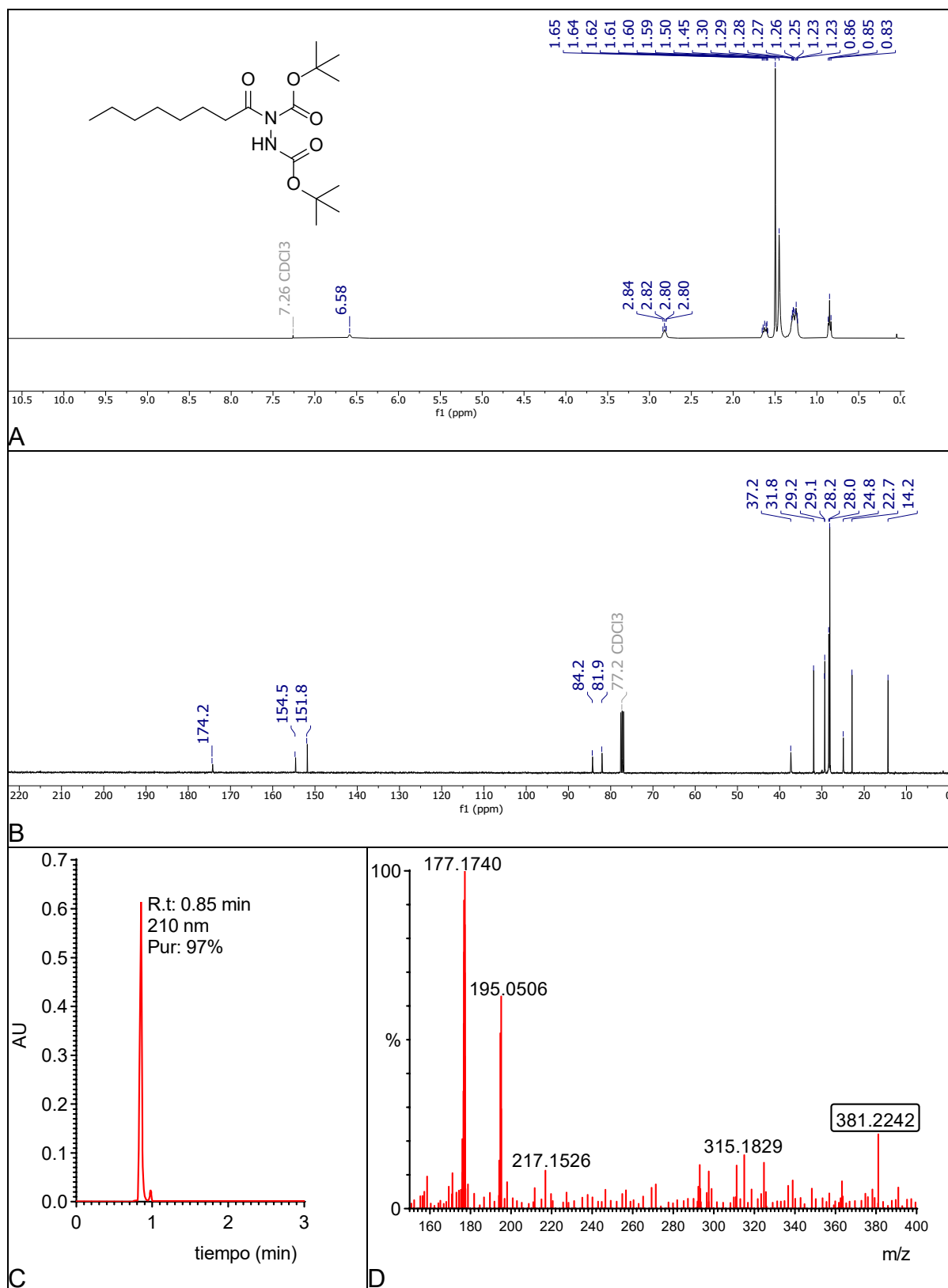


**Figura 9-3.** *PXRD de  $\text{AlCl}_3$  extraído. (negro) Patrón teórico; (naranja) Patrón experimental (elaboración propia).*

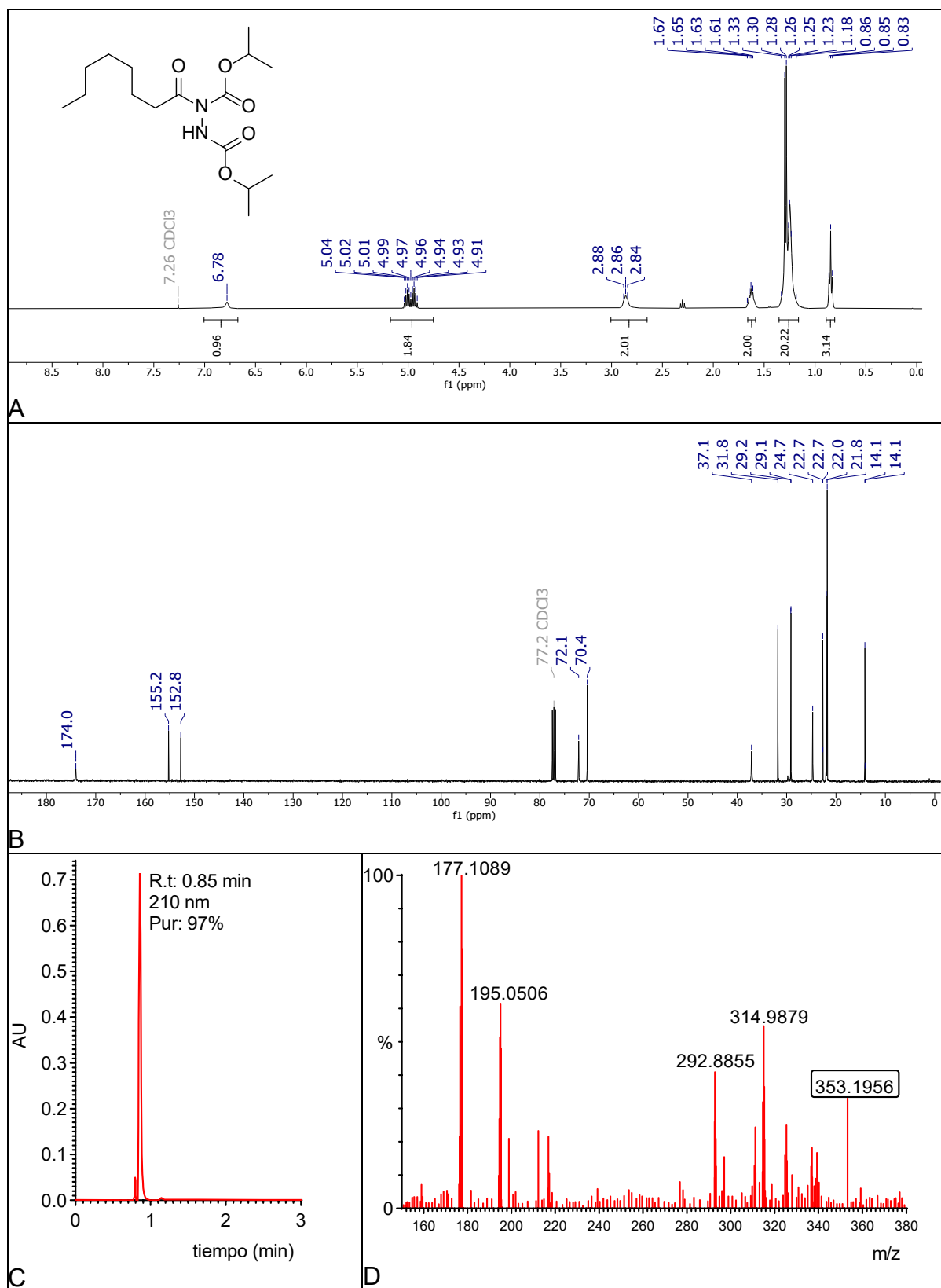
### 9.3 Caracterizaciones de hidracidas sintetizadas.



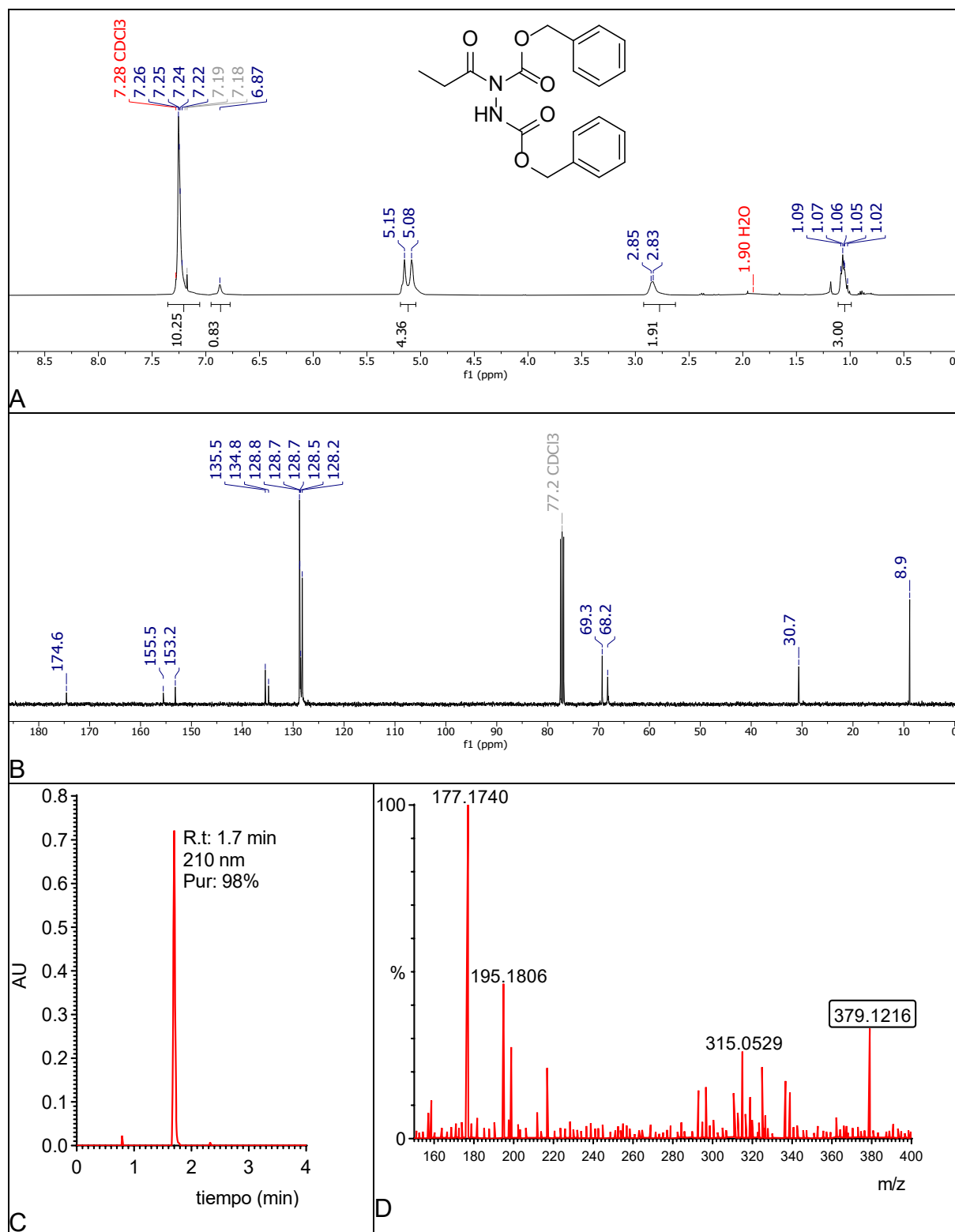
**Figura 9-4.** Caracterización del compuesto **3a**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



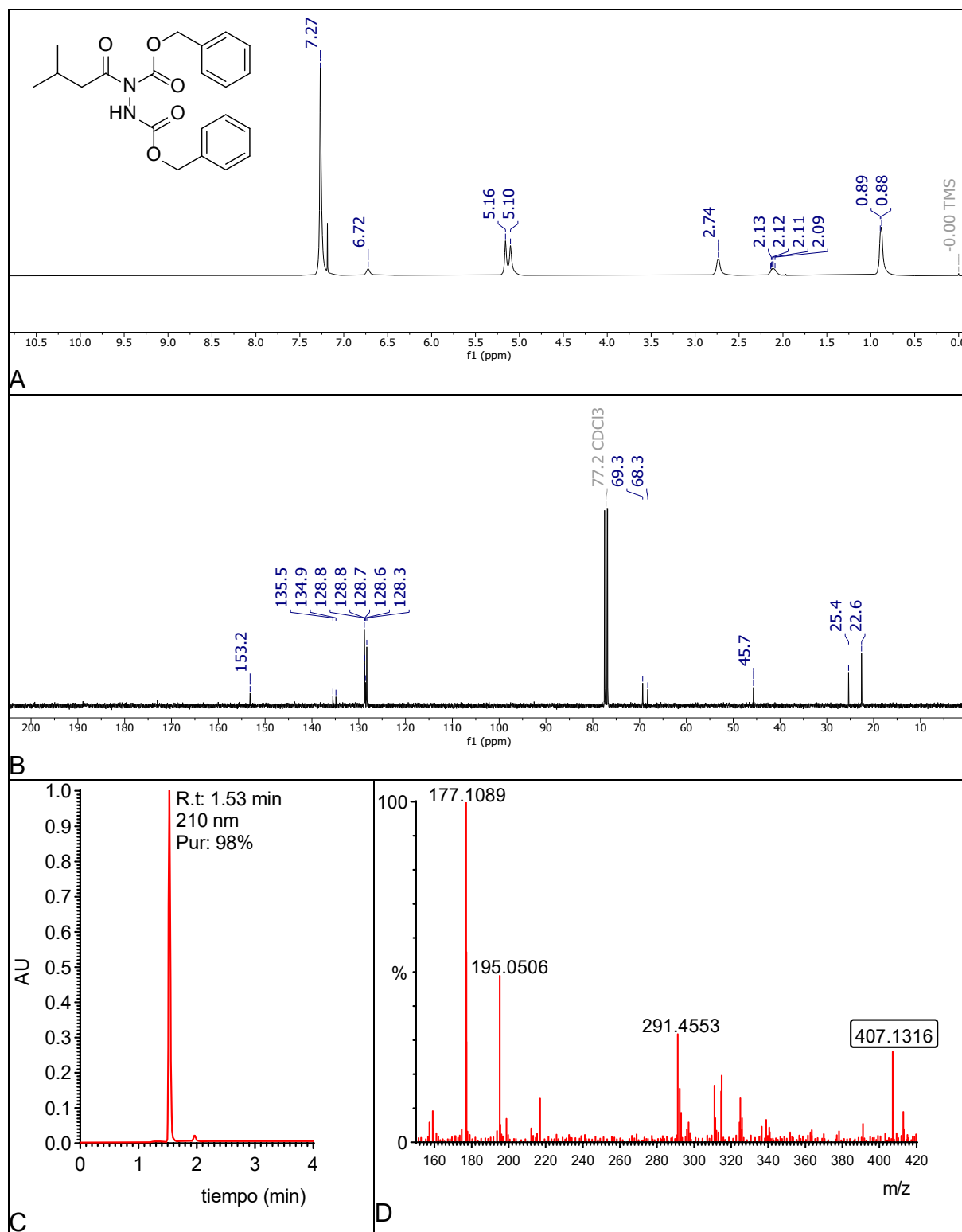
**Figura 9-5.** Caracterización del compuesto **3b**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



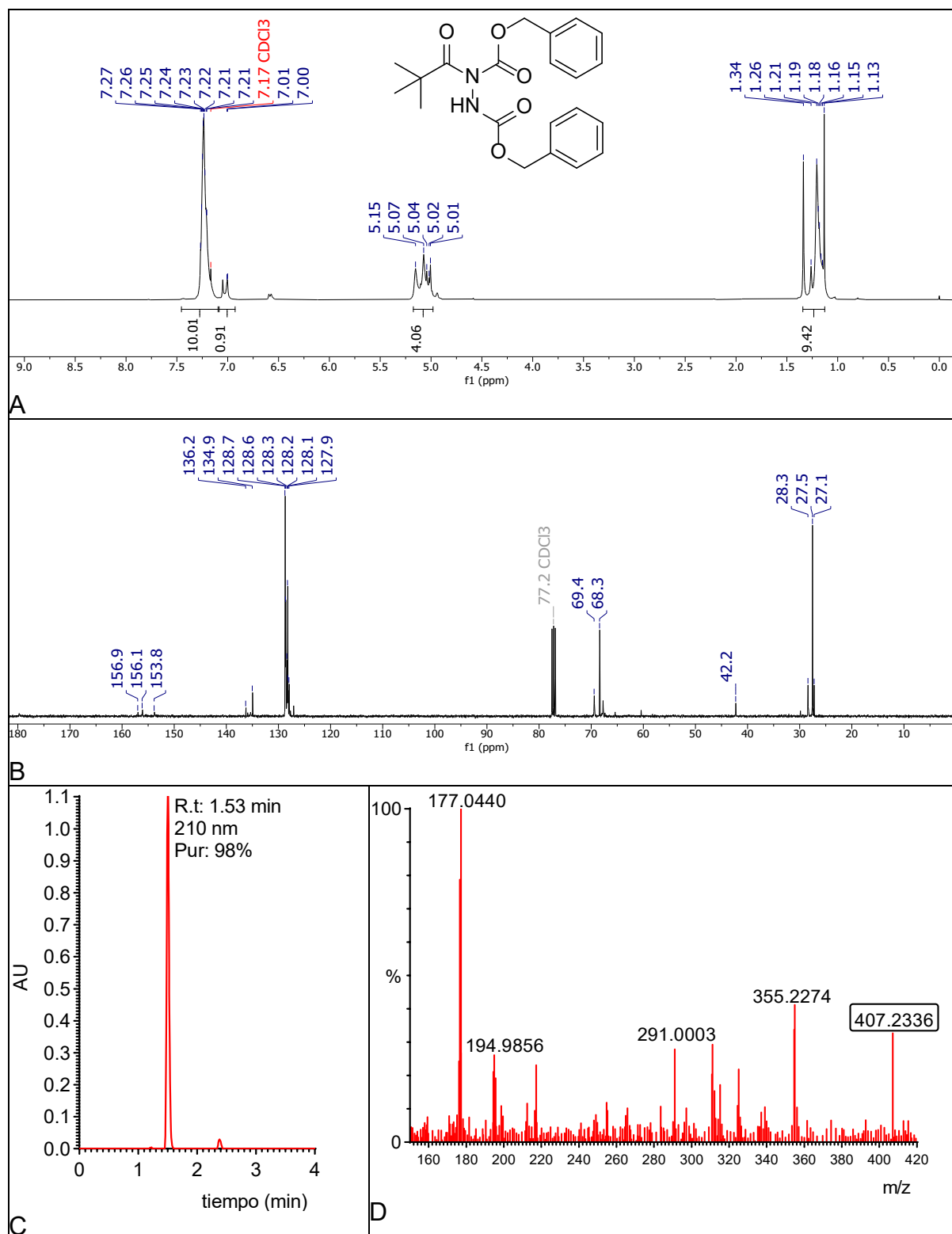
**Figura 9-6.** Caracterización del compuesto **3c**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



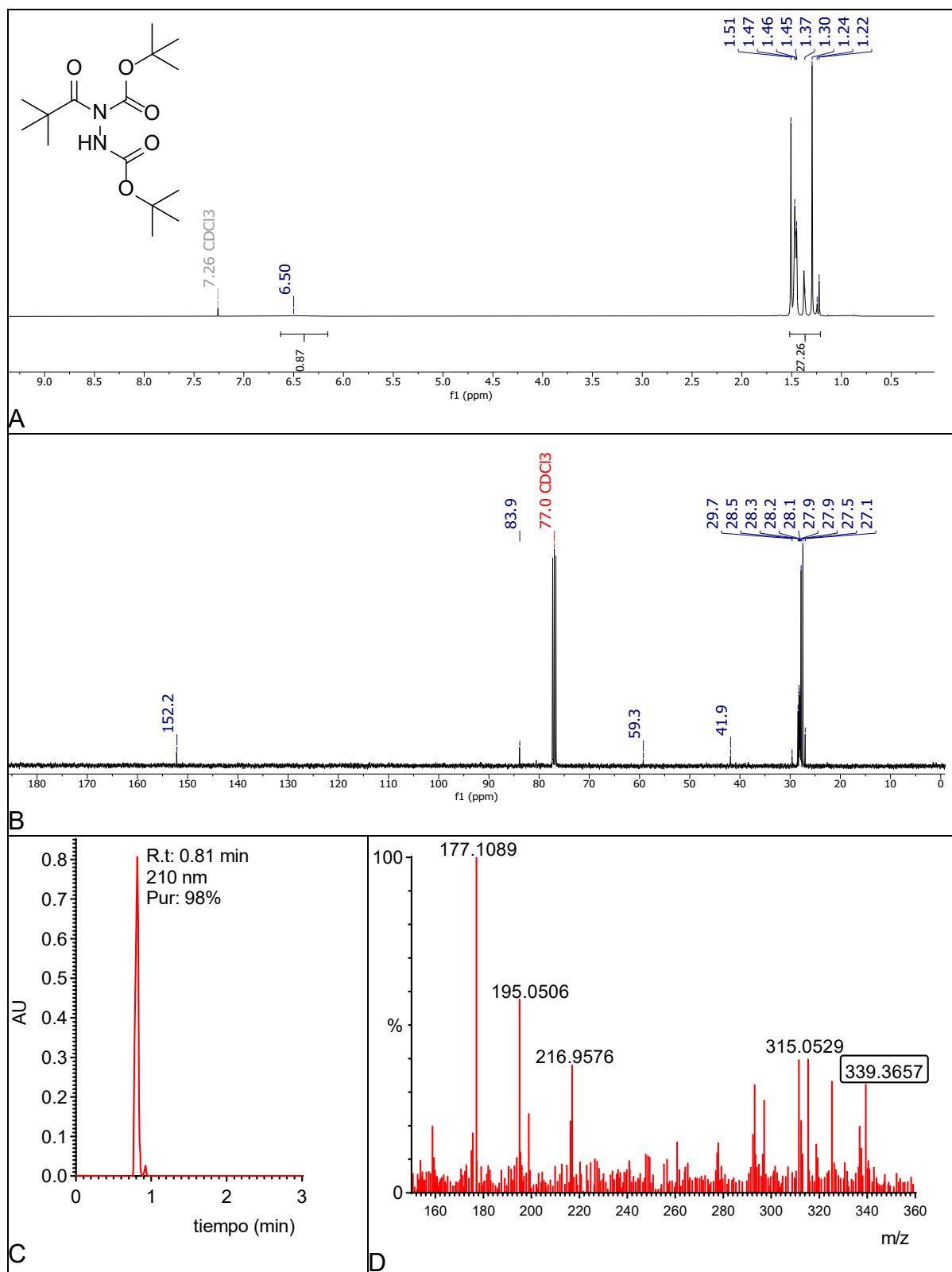
**Figura 9-7.** Caracterización del compuesto **3d**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



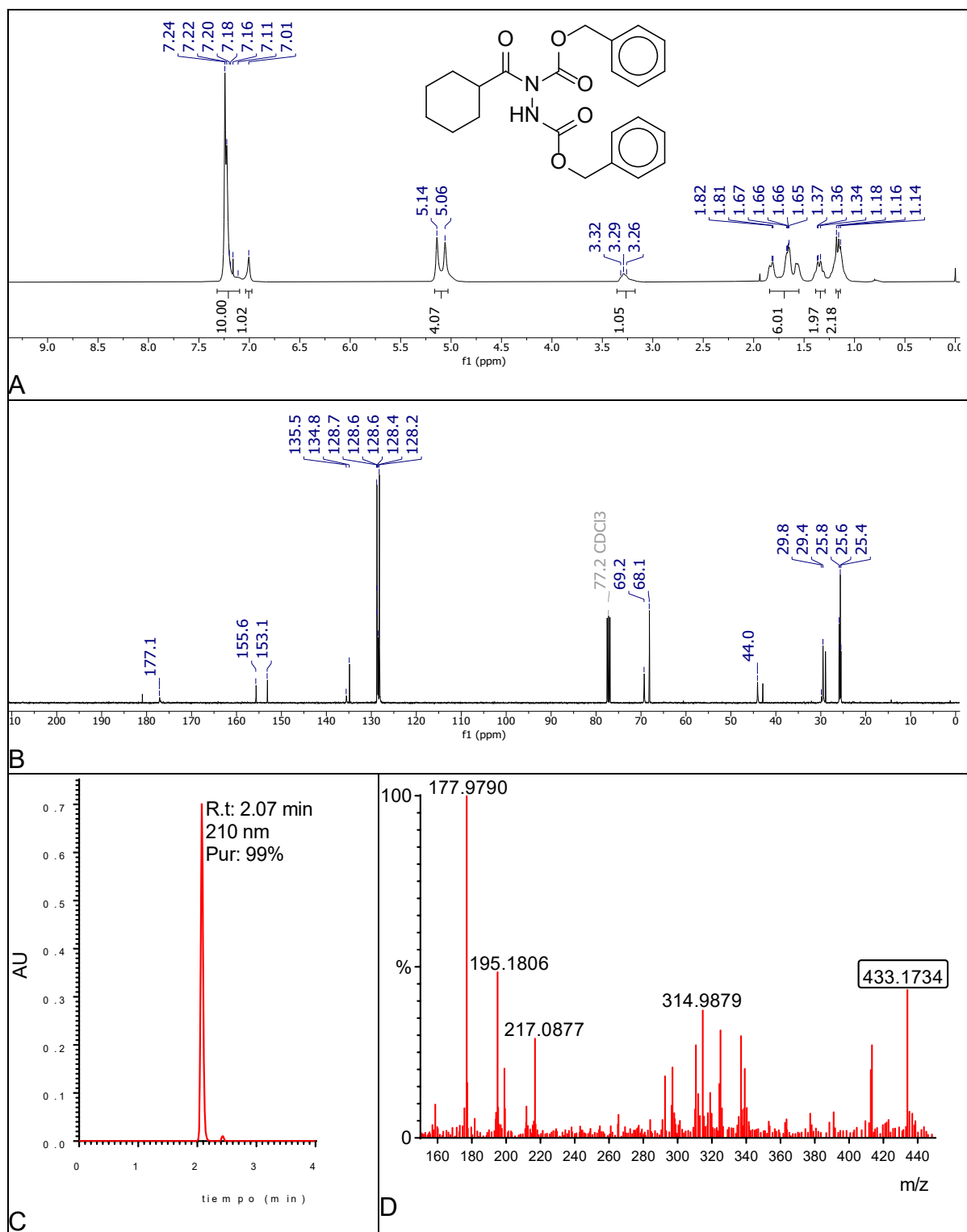
**Figura 9-8.** Caracterización del compuesto **3e**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



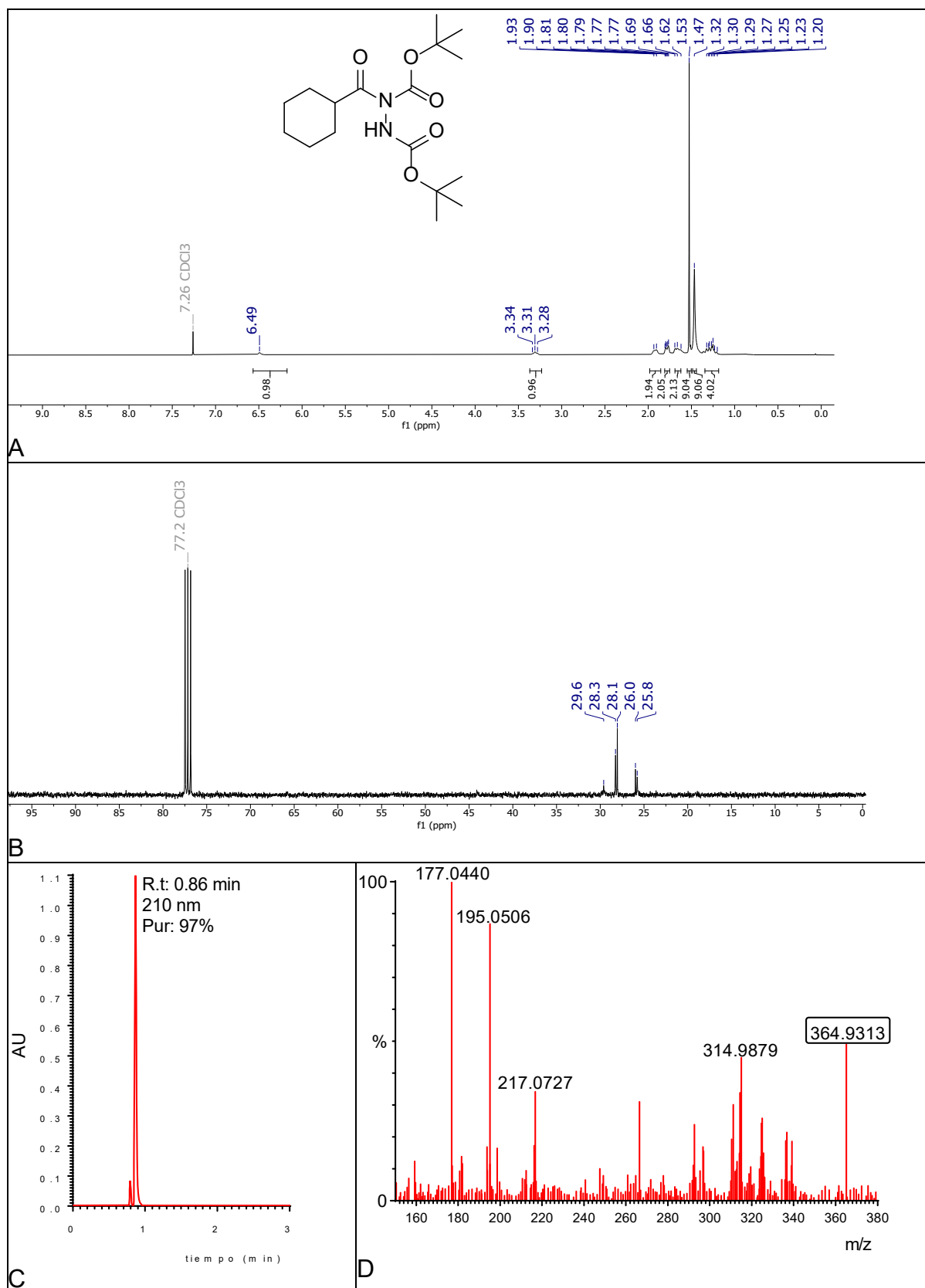


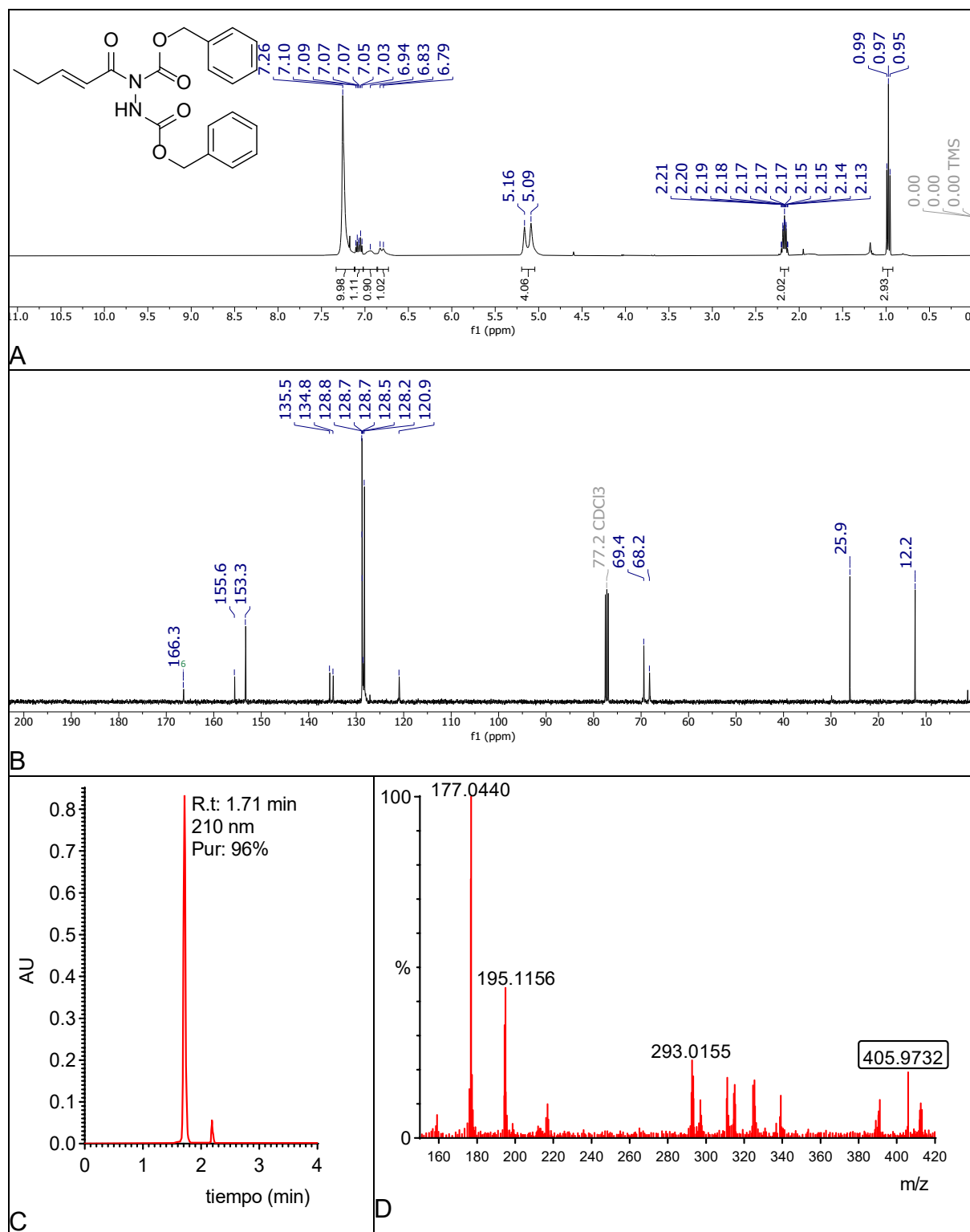


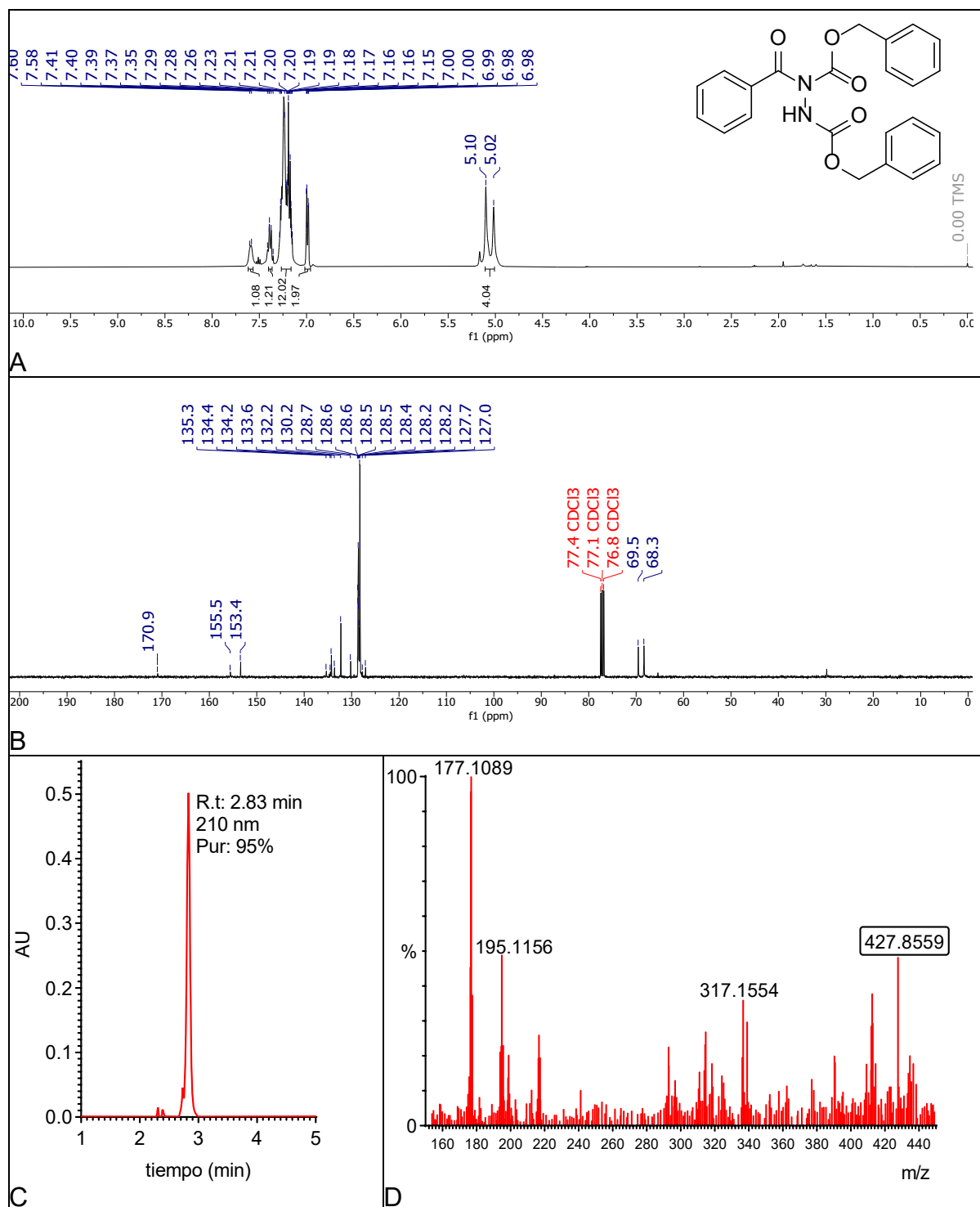
**Figura 9-10.** Caracterización del compuesto **3g**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



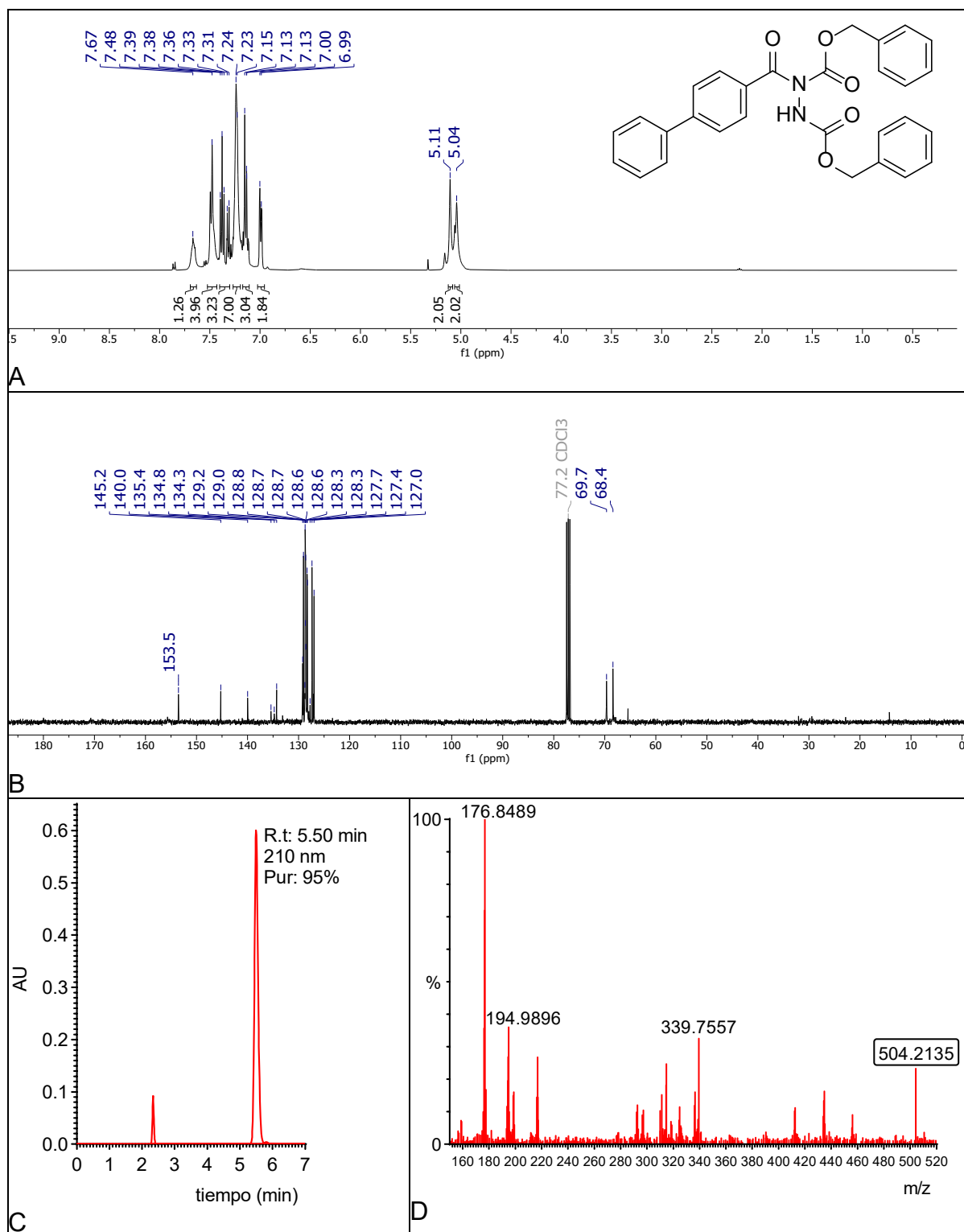
**Figura 9-11. Caracterización del compuesto 3h. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS**



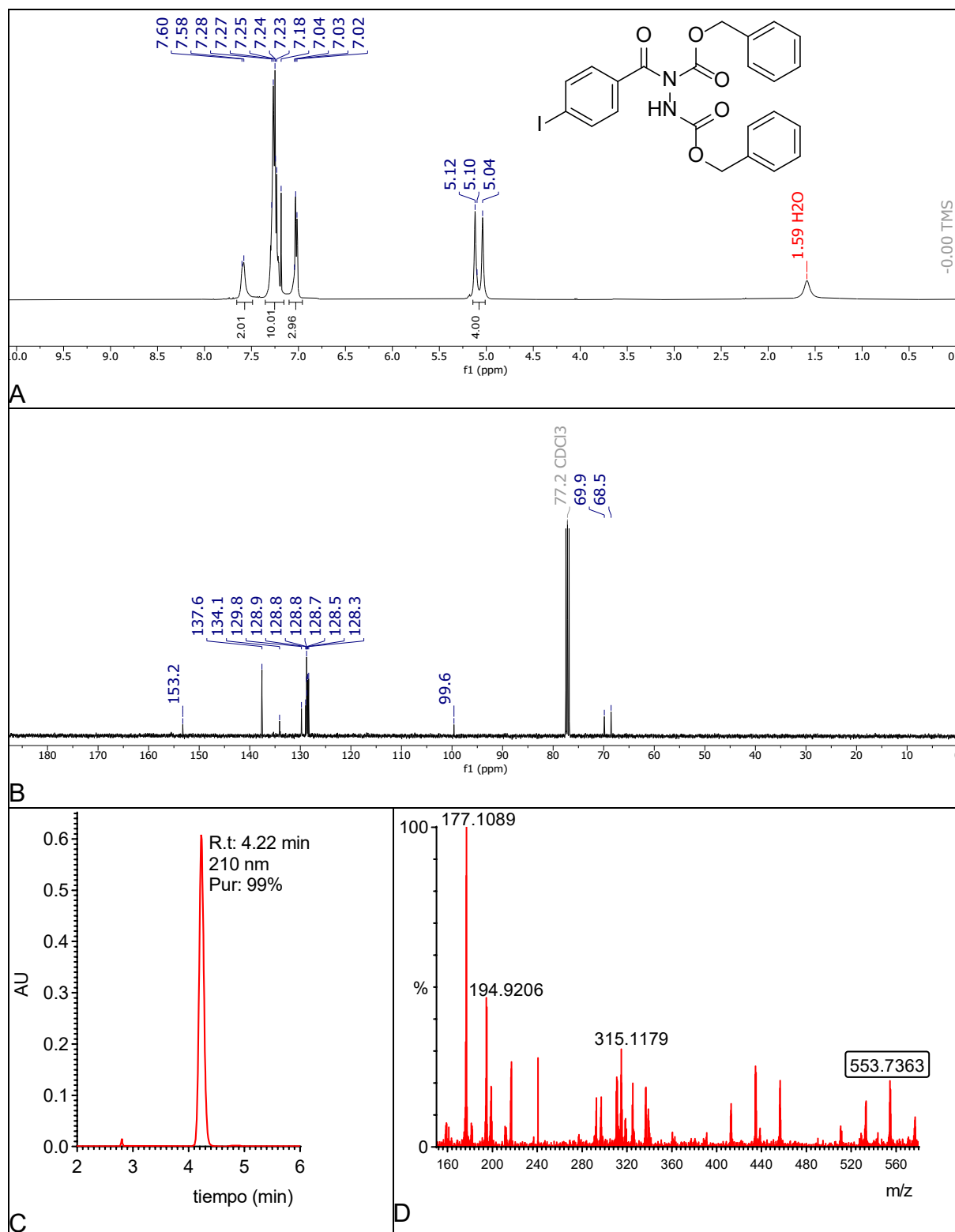




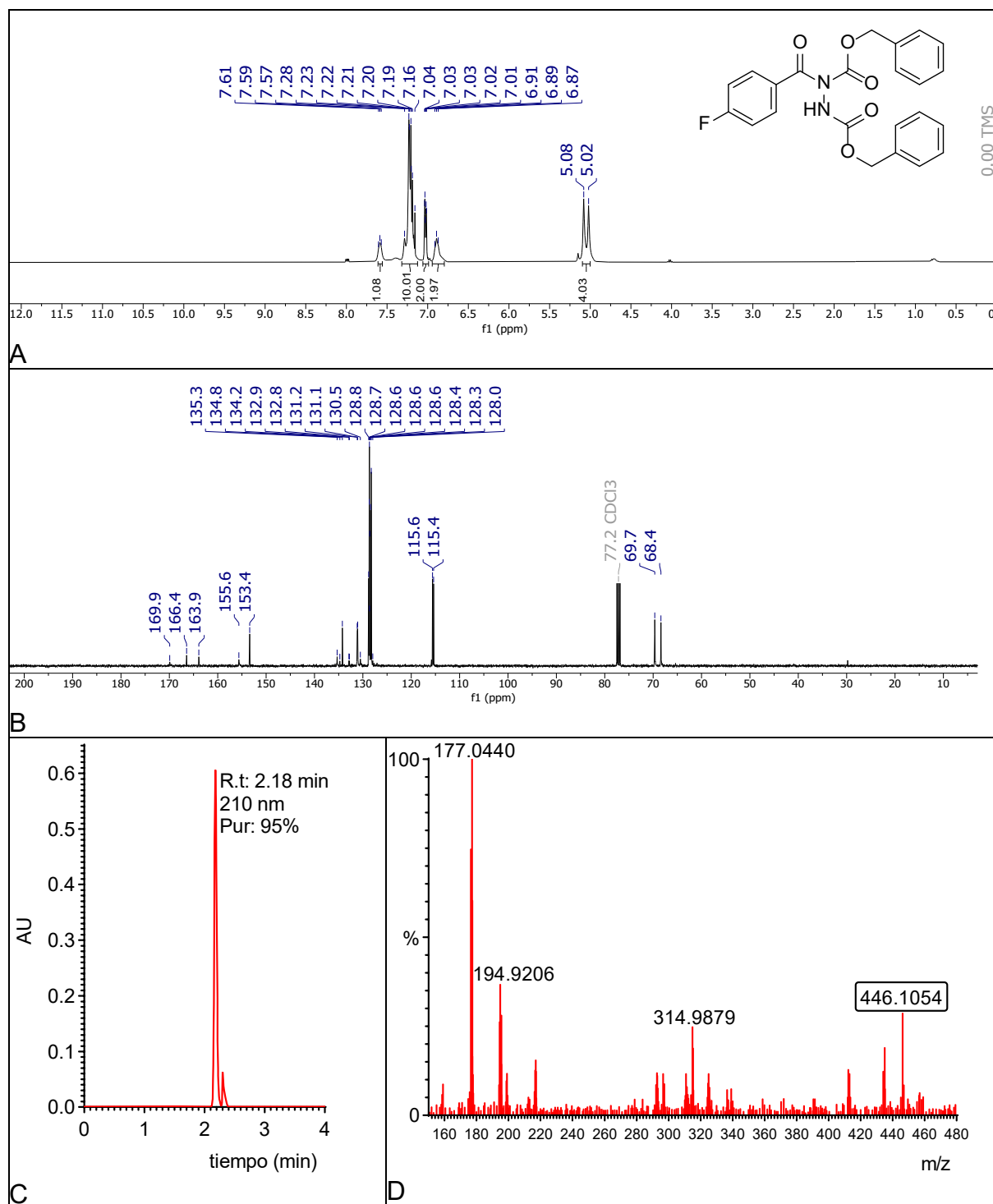
**Figura 9-14.** Caracterización del compuesto **3k**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



**Figura 9-15.** Caracterización del compuesto 3I. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS

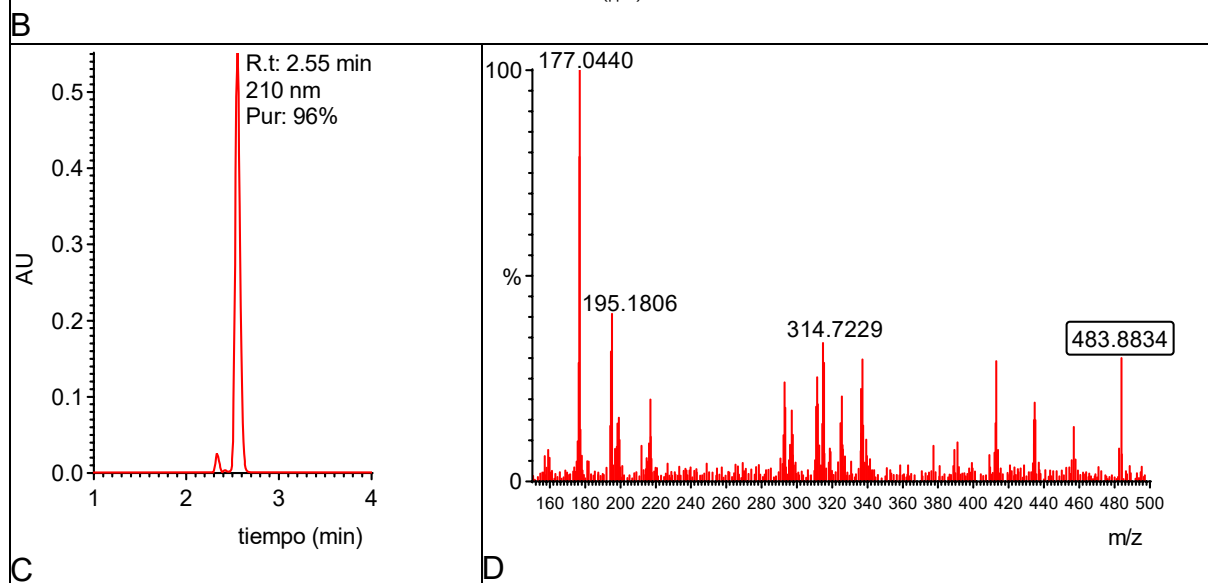
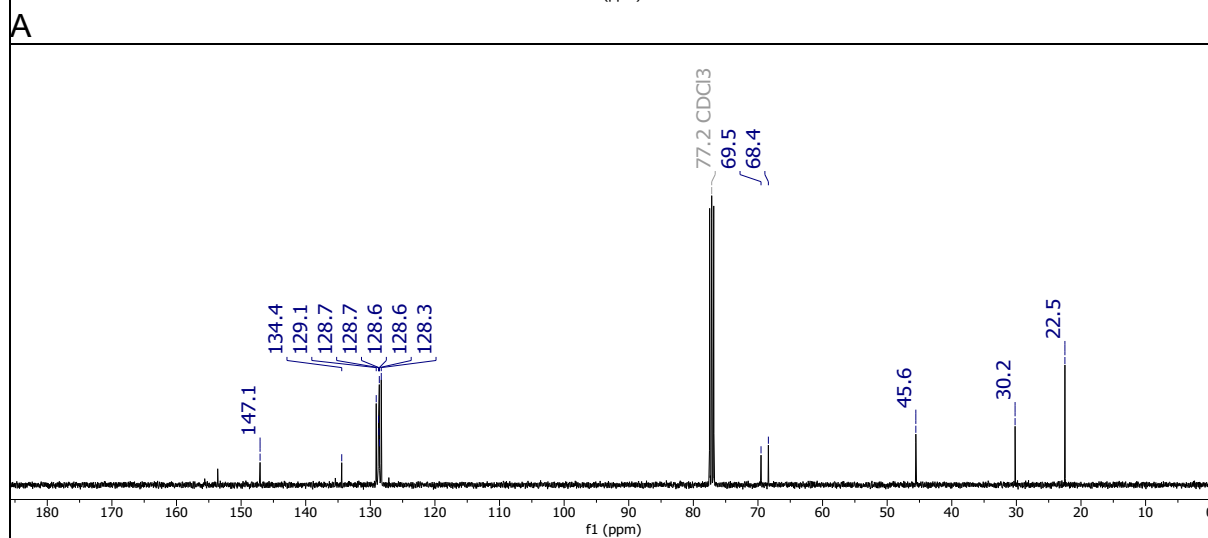
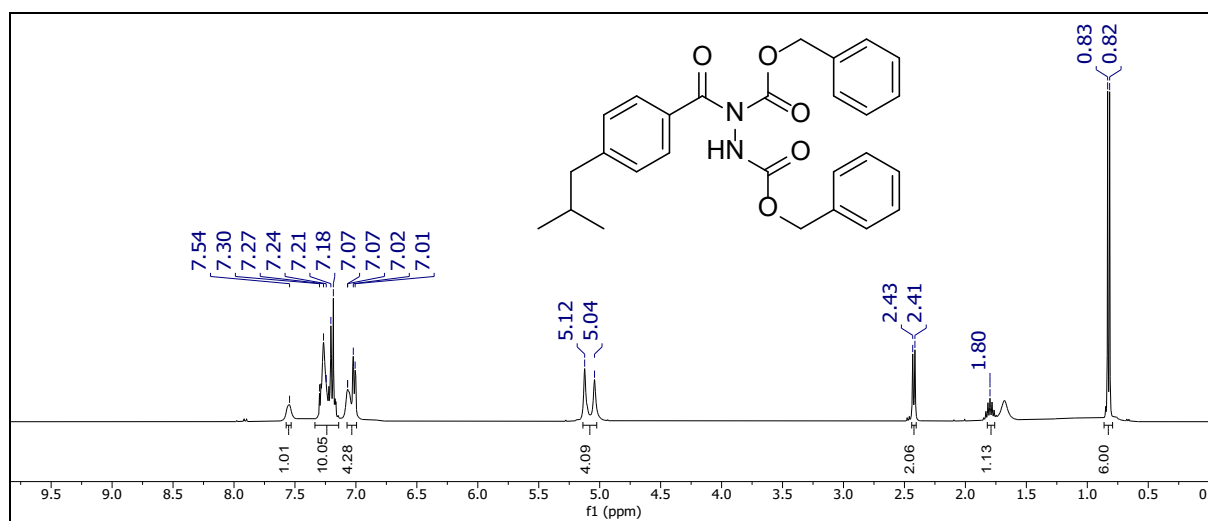


**Figura 9-16.** Caracterización del compuesto **3m**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS

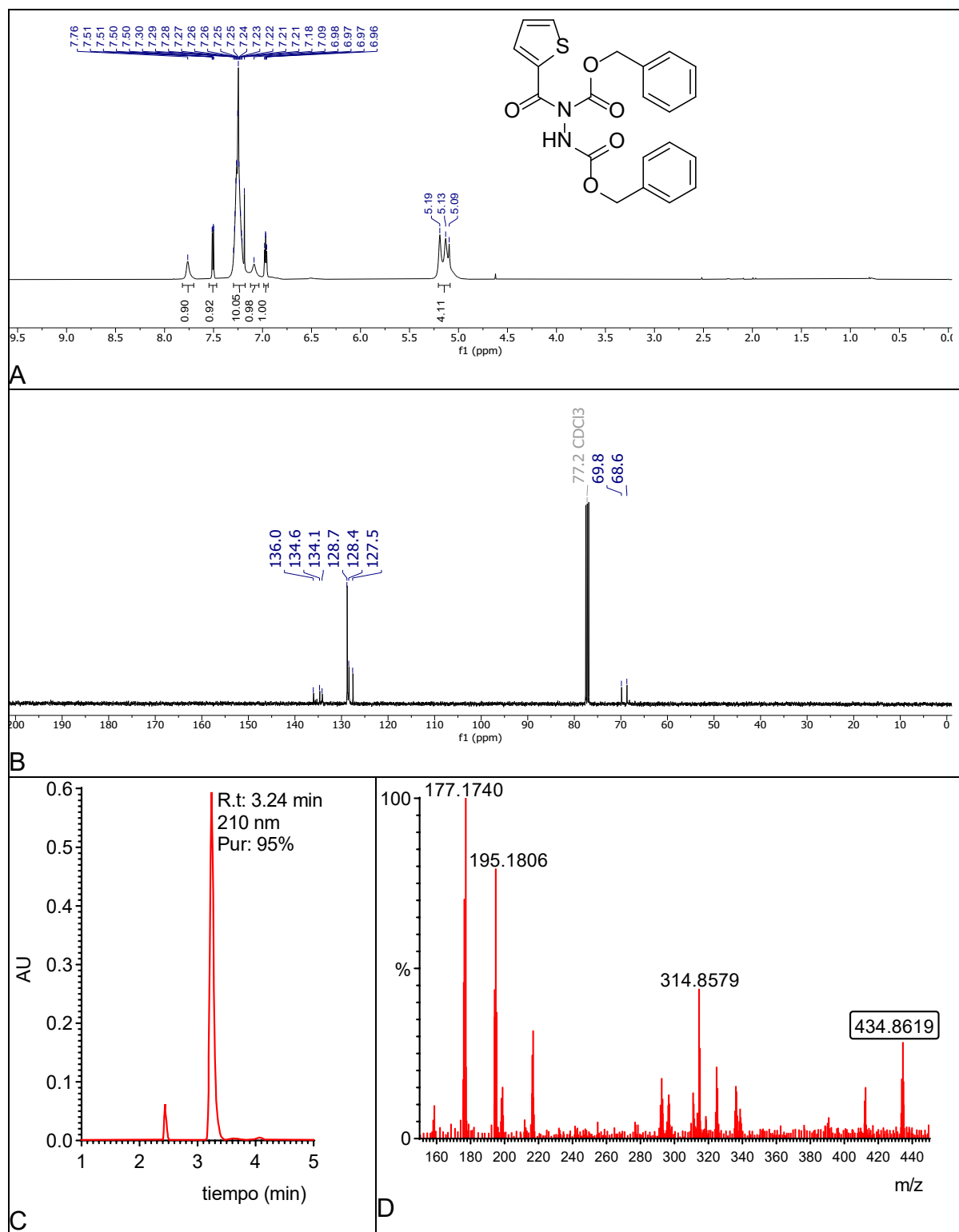


**Figura 9-17.** Caracterización del compuesto **3n** A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS





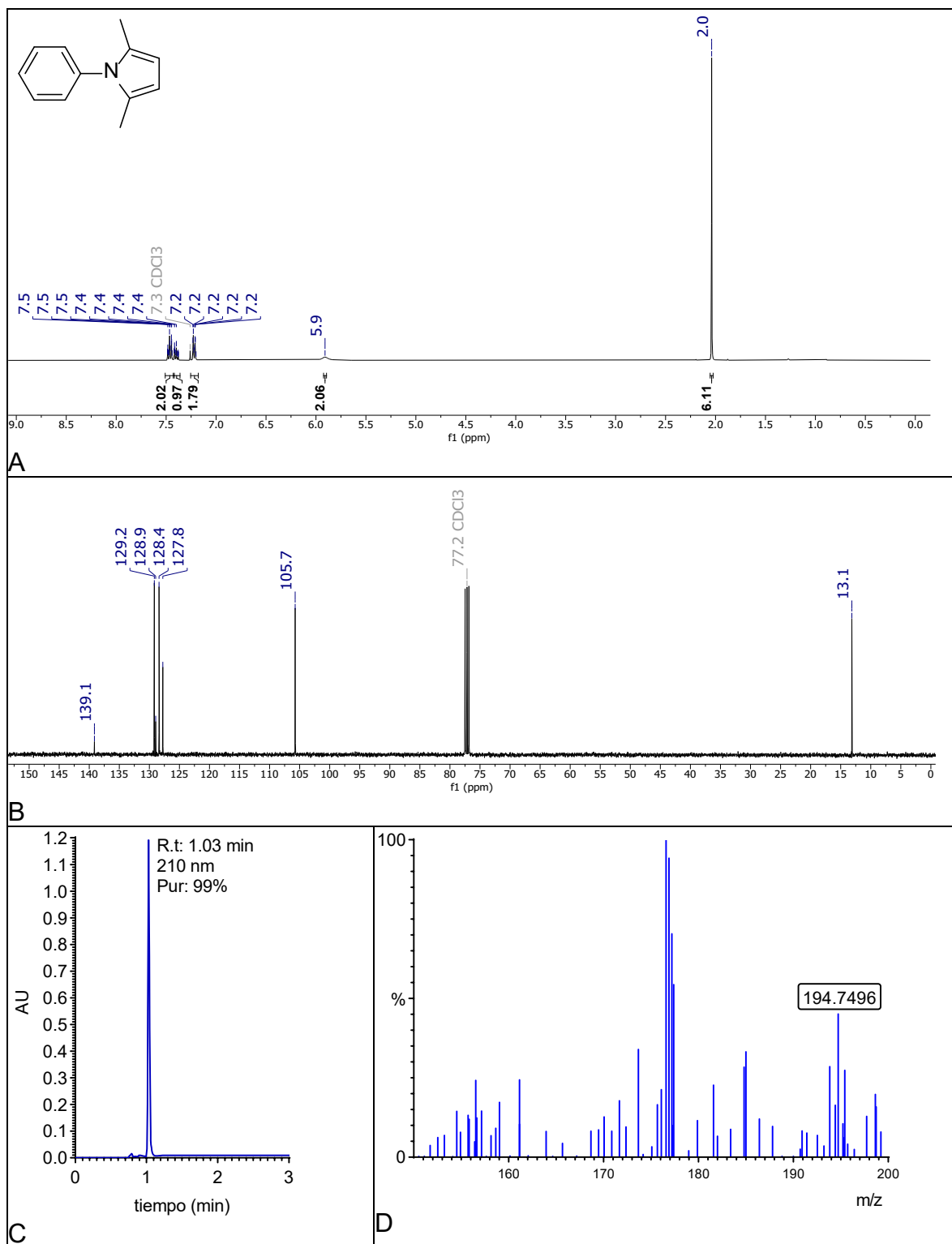
**Figura 9-18. Caracterización del compuesto 3o** A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



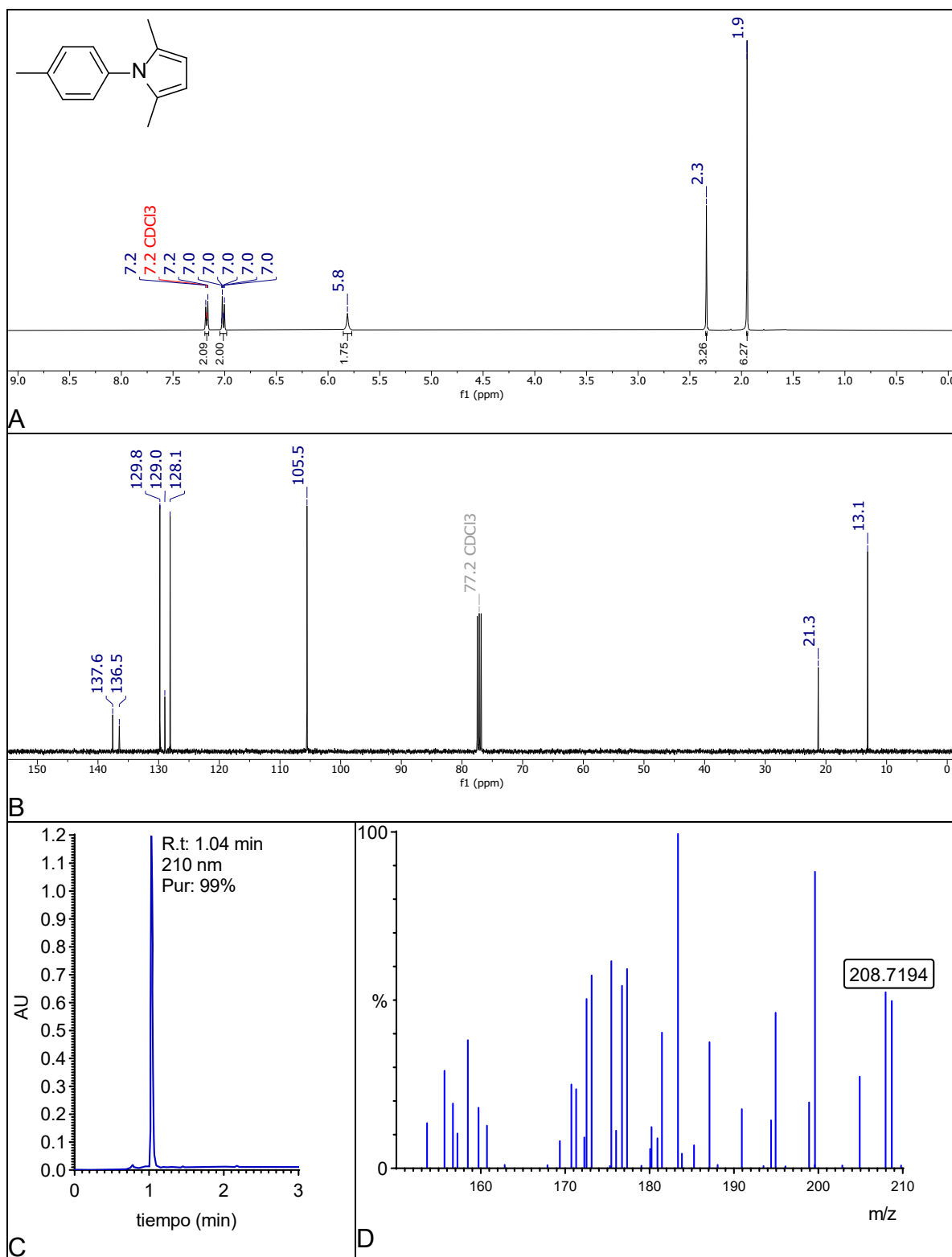
**Figura 9-19. Caracterización del compuesto 3p** A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



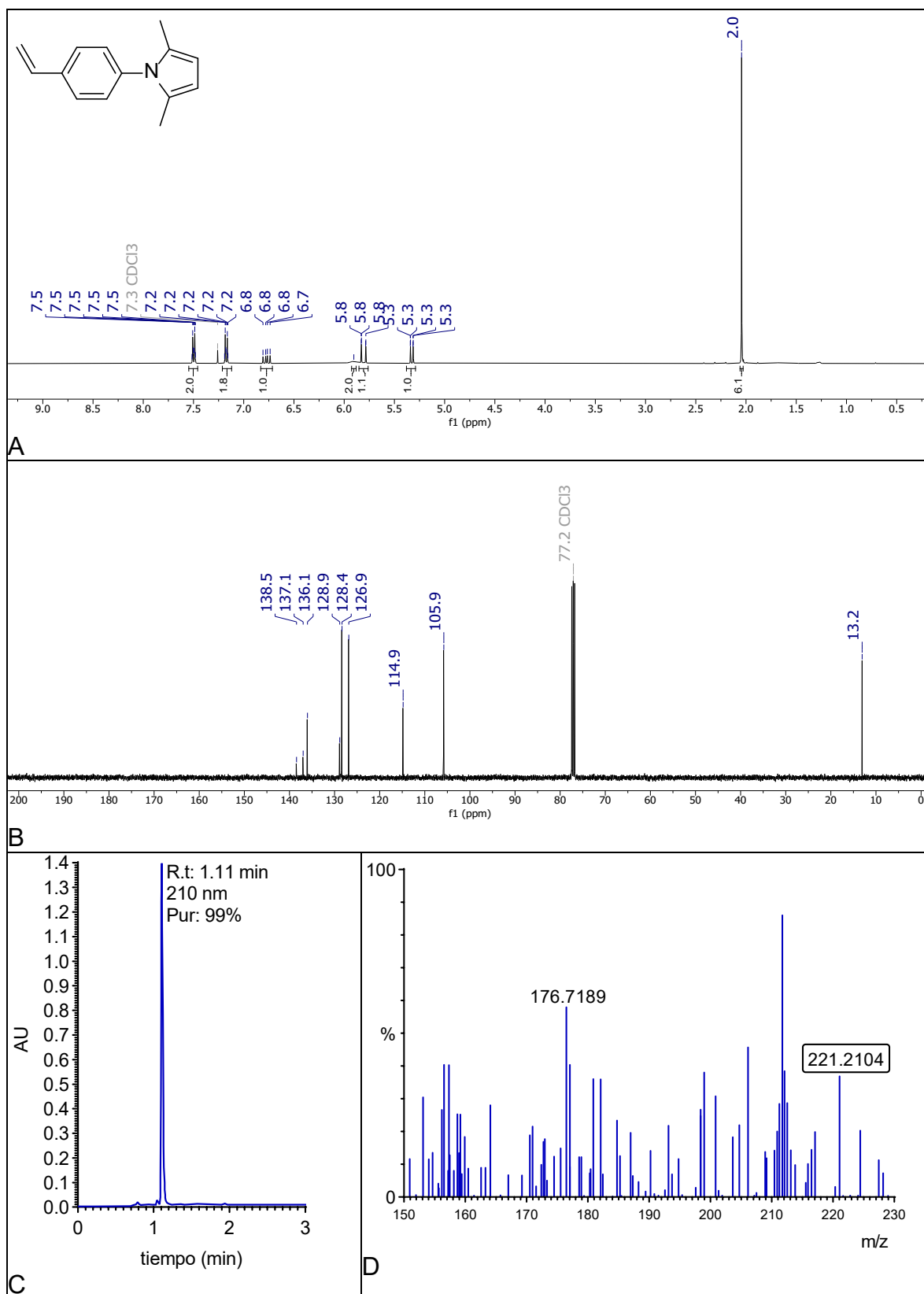
## 9.4 Caracterizaciones de pirroles sintetizados



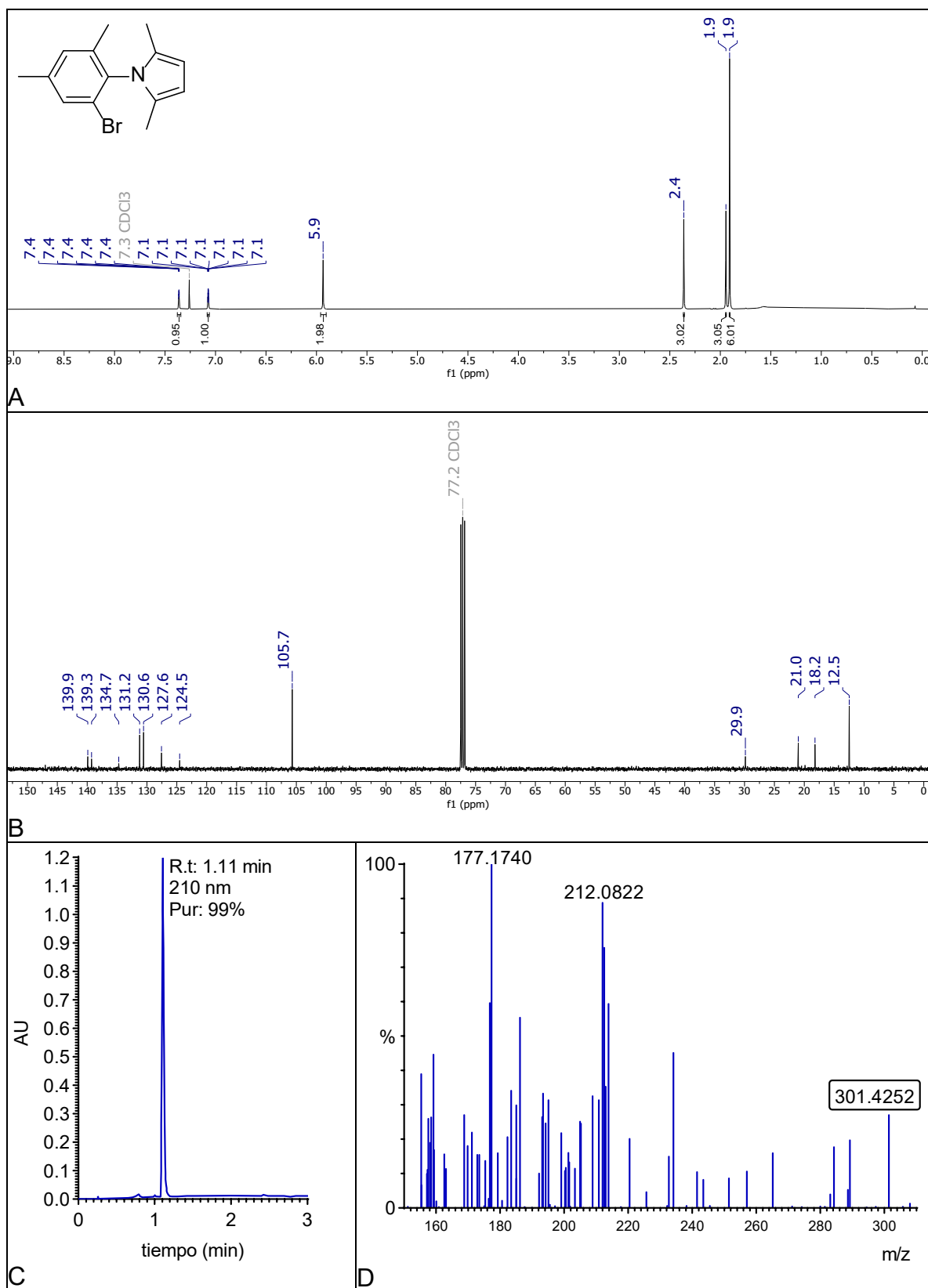
**Figura 9-20.** Caracterización del compuesto **4a**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS

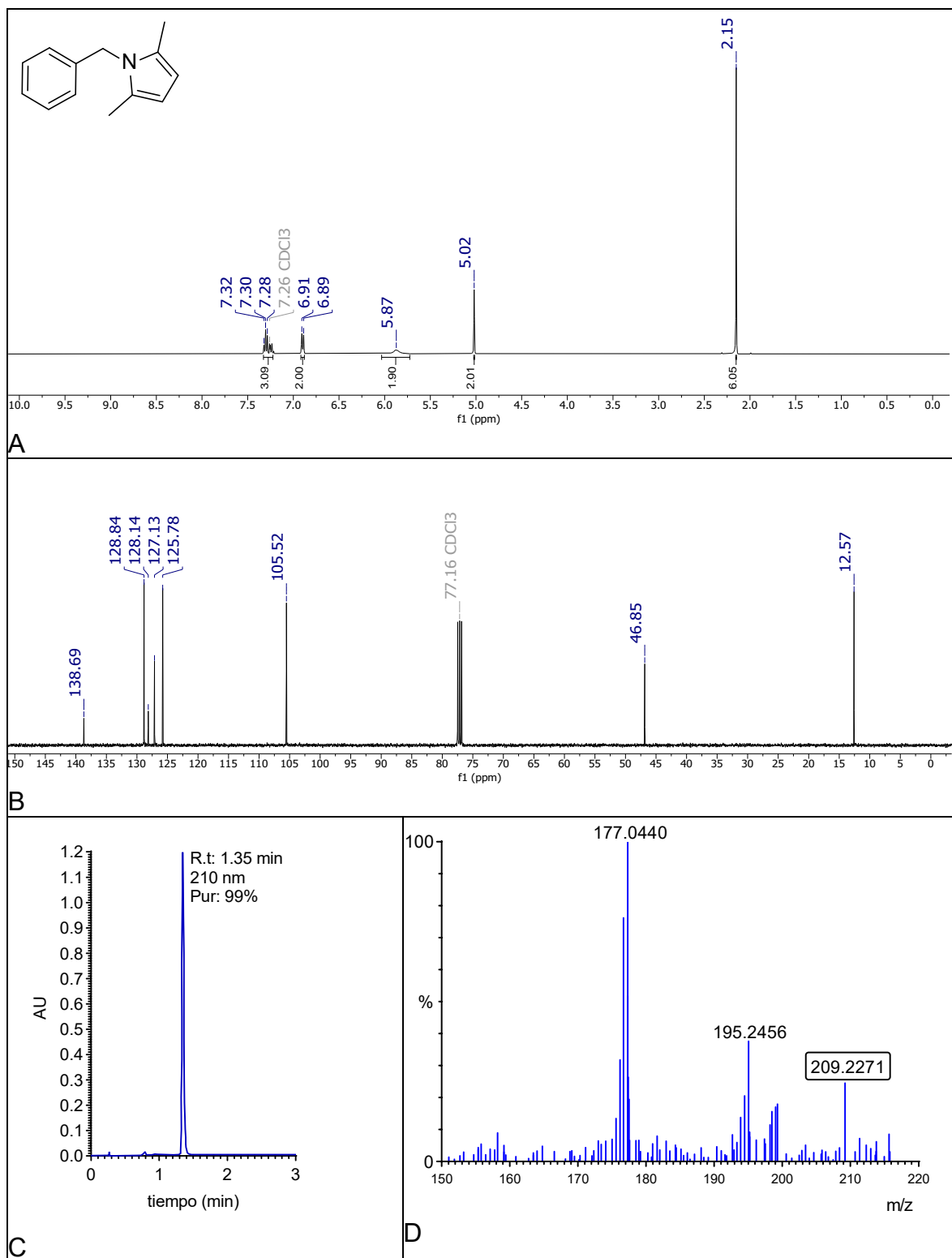


**Figura 9-21.** Caracterización del compuesto **4b**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



**Figura 9-22.** Caracterización del compuesto **4c**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS





**Figura 9-24.** Caracterización del compuesto **4f**. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$ , C) Cromatografía, D) MS



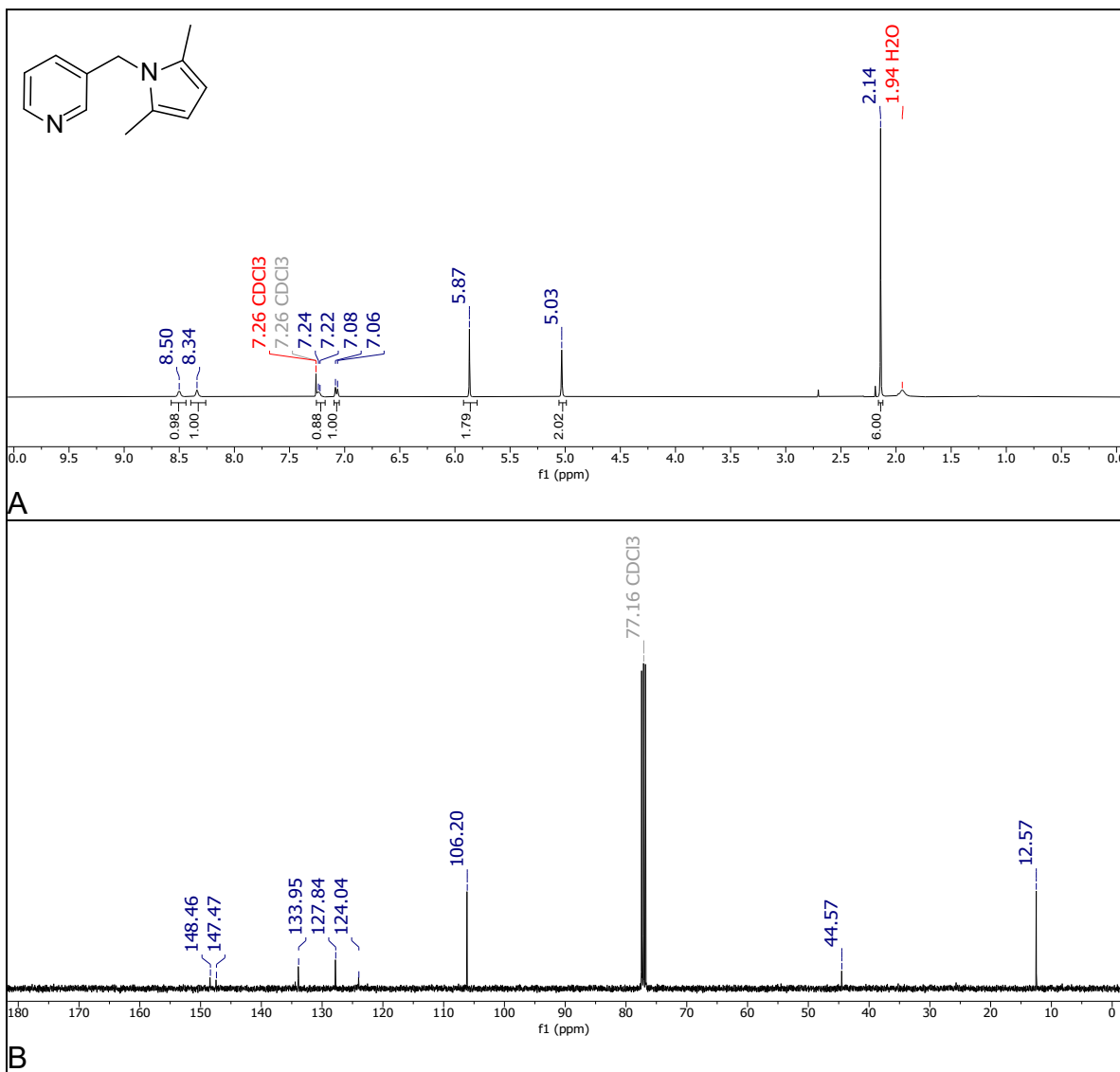


Figura 9-25. Caracterización del compuesto 4g. A) RMN  $^1\text{H}$ , B) RMN  $^{13}\text{C}$

*Tabla 9-1. Propiedades de algunos solventes*

| <b>Solvente</b>   | <b>Viscosidad (mPa.s)</b> | <b>densidad (g cm<sup>-3</sup>)</b> | <b>M. dipolar</b> | <b>tipo</b> |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------|
| DCM               | 0.44 a 25 °C              | 1.33                                | 1.60 D            | Aprótico    |
| AcOEt             | 0.45 a 20 °C              | 0.9                                 | 1.88 D            | Aprótico    |
| DMC               | 0.625 a 20 °C             | 1.07                                | 0.93 D            | Aprótico    |
| PC                | 2.53                      | 1.205                               | 4.9 D             | Aprótico    |
| THF               | 0.46                      | 0.89                                | 1.75 D            | Aprótico    |
| Dioxano           | 1.18                      | 1.03                                | 0 D (simétrico)   | Aprótico    |
| Et <sub>2</sub> O | 0.23                      | 0.71                                | 1.15 D            | Aprótico    |
| MeCN              | 0.369                     | 0.786                               | 3.92 D            | Aprótico    |
| MeOH              | 0.60                      | 0.79                                | 1.70 D            | Prótico     |